
Sonden für die Triplet-Solvatationsdynamik

Probes for triplet state solvation dynamics

Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Dissertation von M.Sc. Peter Weigl aus Heppenheim

Mai 2021 – Darmstadt – D 17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Physik
Institut für Physik Kondensierter Materie
Struktur und Dynamik amorpher Systeme



Sonden für die Triplett-Solvatationsdynamik
Probes for triplet state solvation dynamics

Genehmigte Dissertation von M.Sc. Peter Weigl aus Heppenheim

Referent: Apl. Prof. Dr. Thomas Blochowicz
Korreferent: Prof. Dr. Thomas Walther

Tag der Einreichung: 26.01.2021
Tag der Prüfung: 17.02.2021

Darmstadt – D 17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-186103

URL: tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/18610

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,
E-Publishing-Service der TU Darmstadt

tuprints.ulb.tu-darmstadt.de
tuprints@ulb.tu-darmstadt.de



Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:
Namensnennung – Keine kommerzielle Nutzung – Keine Bearbeitung 4.0 International

creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode

Institut für Physik Kondensierter Materie
Technische Universität Darmstadt



Sonden für die Triplett-Solvatationsdynamik

Vom Fachbereich Physik
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte
Dissertation

von
M.Sc. Peter Weigl
aus Heppenheim

Darmstadt 2021
D 17

Kurzzusammenfassung

Die Triplett-Solvatationsdynamik (TSD) ist eine Messmethode, mit der man die lokale Reorientierungsdynamik von Lösungsmittelmolekülen messen kann. Dazu werden Farbstoffmoleküle in niedriger Konzentration als TSD-Sonden in der zu untersuchenden Flüssigkeit gelöst. Durch die optische Anregung dieser TSD-Sonden wird dabei eine lokale Störung des Gleichgewichtszustands im Lösungsmittel induziert. In Folge dieser lokalen Störung beginnen die Lösungsmittelmoleküle in nächster Nähe zur TSD-Sonde zu reorientieren, was zu einer spektralen Verschiebung des Phosphoreszenzspektrums der TSD-Sonde führt. In einem TSD-Experiment kann diese spektrale Verschiebung, die die Information über die lokale Reorientierungsdynamik der Lösungsmittelmoleküle enthält, aus der zeitaufgelösten Messung der Phosphoreszenzspektren extrahiert werden. Abhängig vom verwendeten Farbstoffmolekül können auf diese Weise lokale mechanische oder dielektrische Solvationsexperimente durchgeführt werden. Dies wurde bisher vor allem bei der Untersuchung grundsätzlicher Fragestellungen der Glasdynamik, sowie bei Confinement-Effekten genutzt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Messmethode in mehrerlei Hinsicht erweitert. Zum einen wurde durch einen optimierten Messaufbau das zugängliche dynamische Zeitfenster vergrößert. Weiterhin wurde das Verständnis der bislang verwendeten TSD-Sonden vertieft. Dabei konnte gezeigt werden, dass mit dem polaren Farbstoff Quinoxalin lokale dielektrische Experimente durchgeführt werden können und mit dem unpolaren Farbstoff Naphthalin lokale Schermodulmessungen. Darüber hinaus wurde bei Messungen verschiedener Lösungsmittel und den folgenden Analysen erstmals auch ein Debye-artiger Prozess in der TSD detektiert. Zusätzlich konnten weitere Farbstoffe hinsichtlich ihrer Eignung als TSD-Sonde charakterisiert und aufbauend darauf TSD-Sonden so modifiziert werden, dass man sie kovalent an Oberflächen oder Makromoleküle anbringen kann. Schlussendlich wurde dies genutzt, um ein biochemisch relevantes Messsystem zu untersuchen, wodurch der TSD-Methode ein völlig neues Anwendungsgebiet eröffnet werden konnte.

Abstract

Triplet State Solvation Dynamics (TSD) is a measurement method that can be used to measure the local reorientation dynamics of solvent molecules. For this purpose, dye molecules are dissolved in low concentrations as TSD probes in the liquid under investigation. Optical excitation of these TSD probes induces a local perturbation of the equilibrium state in the solvent. As a result of this local perturbation, the solvent molecules in close proximity to the TSD probe begin to reorient, leading to a spectral shift in the phosphorescence spectrum of the TSD probe. In a TSD experiment, this spectral shift, which contains the information about the local reorientation dynamics of the solvent molecules, can be extracted from the time-resolved measurement of the phosphorescence spectra. Depending on the dye molecule used, local mechanical or dielectric solvation experiments can be performed in this way. So far, this has been used mainly to investigate fundamental issues of glass dynamics as well as confinement effects.

In the context of this work, the measurement method was extended in several respects. On the one hand, the accessible dynamic time window was enlarged by an optimized measurement setup. On the other hand, the understanding of the previously used TSD probes was deepened. It was shown that local dielectric experiments can be performed with the polar dye quinoxaline and local shear modulus measurements with the nonpolar dye naphthalene. Furthermore, a Debye-like contribution was also detected in the TSD for the first time during measurements of different solvents and the subsequent analyses. In addition, further dyes were characterized for their suitability as TSD probes and, based on this, TSD probes were modified so that they can be covalently bound to surfaces or macromolecules. Finally, this was used to investigate a biochemically relevant measurement system, opening up a completely new field of application for the TSD method.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Unterkühlte Flüssigkeiten	3
2.2	Relaxationsprozesse	6
2.3	Messmethoden zur Untersuchung unterkühlter Flüssigkeiten	6
2.3.1	Breitbandige dielektrische Spektroskopie	7
2.3.2	Photonenkorrelationsspektroskopie	9
2.3.3	Mechanische Spektroskopie	11
2.4	Triplett-Solvatationsdynamik	12
2.4.1	Funktionsprinzip	12
2.4.2	Prinzipielle Auswertung	15
2.4.3	Begrifflichkeiten	16
2.5	Aktueller Forschungsstand der TSD-Methode	17
2.5.1	Verwendete TSD-Sonden	17
2.5.2	Grundsätzliche methodische Erkenntnisse	18
2.5.3	Verhältnis zu anderen Messmethoden	21
2.5.4	Bisherige Anwendungsbereiche	22
3	Experimentelles	25
3.1	Experimenteller Aufbau	25
3.1.1	TSD Aufbau	25
3.1.2	Absorptionsaufbau	28
3.2	Temperaturkalibration	29
3.3	Probenpräparation	29
3.4	Messdatenaufnahme	30
3.4.1	Transmissionsmessungen	30
3.4.2	Solvatations- und Lebensdauermessungen	31
3.5	Messdatenauswertung	35
3.5.1	Transmissionsmessungen	35
3.5.2	Lebensdauermessungen	35
3.5.3	Solvatationsmessungen	36

4	TSD-Standardsonden	39
4.1	TSD-Standardsonden in van-der-Waals-Flüssigkeiten	39
4.1.1	Quinoxalin in 2-Methyltetrahydrofuran	40
4.1.2	Naphthalin in 2-Methyltetrahydrofuran	43
4.2	TSD-Standardsonden in wasserstoffbrückenbildenden Flüssigkeiten	46
4.2.1	Quinoxalin in 1-Propanol	48
4.2.2	Naphthalin in 1-Propanol	53
4.2.3	Quinoxalin in Phenyl-1-Propanolen	61
4.2.4	Quinoxalin in 5-Methyl-2-Hexanol	65
4.3	TSD-Standardsonden in 1-Propanol-Wasser Mischsystemen	72
5	Neue Sonden für die TSD	77
5.1	Anforderung an neue TSD-Sonden	78
5.2	Neue TSD-Sonden auf Basis Naphthalins	79
5.3	Neue TSD-Sonden auf Basis Indols	85
5.3.1	Indol in 2-Methyltetrahydrofuran	87
5.3.2	Cbz-Tryptophan in 2-Methyltetrahydrofuran	90
5.3.3	Indol in 1-Propanol	97
5.3.4	Indol in 2-Ethyl-1-Butanol	101
5.3.5	Indol in einer Glycerin-Wasser-Mischung	103
5.3.6	Modell-Heptapeptid in einer Glycerin-Wasser-Mischung	111
6	Zusammenfassung und Ausblick	117
6.1	Zusammenfassung	117
6.2	Ausblick	118
	Literaturverzeichnis	121
	Publikationen	135
	Betreute studentische Abschlussarbeiten	139
	Danksagung	141

Kapitel 1

Einleitung

Dynamische Prozesse bestimmen unser Leben, im Großen wie im Kleinen. Sie sind komplex und hochgradig nichttrivial. Möchte man beispielsweise die Dynamik einer menschlichen Zelle auf molekularer Ebene in allen Details verstehen, so findet man sich schnell auf verlorenem Posten wieder. D.h. man muss das System vereinfachen und sich einzelne Fragestellungen herausgreifen. So kann man sich beispielsweise auf die Funktionalität und Stabilität der Biomoleküle in dieser Zelle konzentrieren. Dabei spielt die Dynamik der Hydrathülle eine große Rolle [1–15]. Alternativ kann man sich im Detail mit der Grenzflächendynamik einer Zelle auseinandersetzen. Diese Dynamik lässt sich dabei besonders isoliert in nanoporösen Systemen untersuchen [16–21]. Ein dritter möglicher Ansatzpunkt ist es, sich auf die Dynamik der Flüssigkeit in der Zelle zu beschränken. Dafür untersucht man entweder Mischsysteme oder reine Flüssigkeiten, wie z.B. wasserstoffbrückenbildende Flüssigkeiten [22–26]. Häufig hat es sich dabei als hilfreich erwiesen, die Flüssigkeiten zu unterkühlen, da sich dann die verschiedenen Prozesse, aufgrund ihrer unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit, dynamisch voneinander trennen [27–32]. Durch die Kombination verschiedener experimenteller und numerischer Methoden lassen sich dann die molekularen Ursachen der dynamischen Prozesse besser verstehen [33–37]. Mit Hilfe lokaler Messmethoden lassen sich molekulare Informationen dennoch leichter generieren. Allerdings ist die Verfügbarkeit solcher lokaler Messmethoden im unterkühlten Bereich rar.

Die Triplett-Solvatationsdynamik (TSD) ist dabei eine der wenigen Messmethoden, die im unterkühlten Bereich Zugang zu lokalen Informationen über die Lösungsmitteldynamik hat [38]. Bei dieser Methode werden Farbstoffmoleküle in geringer Konzentration als Sonden in der zu untersuchenden Flüssigkeit gelöst. Durch die optische Anregung dieser TSD-Sonden wird dabei eine lokale Störung des Gleichgewichtszustands im Lösungsmittel induziert. Durch diese lokale Störung beginnen die Lösungsmittelmoleküle in nächster Nähe zur TSD-Sonde zu reorientieren, was zu einer Verschiebung des Phosphoreszenzspektrums der TSD-Sonde führt. In einem TSD-Experiment kann diese spektrale Verschiebung, die die Information über die lokale Reorientationsdynamik der Lösungsmittelmoleküle enthält, aus der zeitaufgelösten Messung der Phosphoreszenzspektren extrahiert werden [38]. Die Lokalität der Messtechnik resultiert dabei aus der Tatsache, dass nur die Lösungsmittelmoleküle in nächster Nähe zur TSD-Sonde am Reorientierungsprozess beteiligt sind. Der zugängliche dynamische Zeitbereich ist dabei an die Lebensdauer des Triplett-Zustands der TSD-Sonde gekoppelt und beträgt typischerweise drei Dekaden. Bislang wurde die TSD hauptsächlich bei der Untersuchung grundsätzlicher Fragen unterkühlter Flüssigkeiten oder aber bei der Untersuchung der Grenzflächendynamik in porösen Systemen eingesetzt [20, 38, 39]. Der besondere Vorteil der Messmethode entsteht im letzteren Fall dadurch, dass man aufgrund von Hydrophilie, Polarität oder selektiver Löslichkeit weiß, wo sich die TSD-Sonde in der untersuchten Probe mit großer Wahrscheinlichkeit aufhält und somit die lokale dynamische Information dieser Position zuordnen kann. Nachteilig an der Messmethode ist allerdings, dass nur wenige TSD-Sonden zur Verfügung stehen, deren Verhältnis zu makroskopischen Messgrößen nur teilweise geklärt ist und die Anzahl der untersuchten

Lösungsmittel überschaubar ist. Geschuldet ist dies nicht zuletzt der Tatsache, dass bislang nur zwei Arbeitsgruppen die Messtechnik verwendet haben.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Messmethode in mehrerlei Hinsicht erweitert. Zum einen wurde durch einen optimierten Messaufbau das zugängliche dynamische Zeitfenster vergrößert. Weiterhin wurde das Verständnis der bislang verwendeten TSD-Sonden vertieft, sowie weitere Lösungsmittel analysiert. Darüber hinaus wurden weitere Farbstoffe hinsichtlich ihrer Eignung als TSD-Sonde charakterisiert und aufbauend darauf TSD-Sonden so modifiziert, dass man sie kovalent an Oberflächen oder Makromolekülen anbringen kann. Schlussendlich wurde dies genutzt, um ein biochemisch relevantes Messsystem zu untersuchen, wodurch der TSD-Methode ein völlig neues Anwendungsgebiet eröffnet werden konnte.

Neben dieser Einleitung umfasst die vorliegende Arbeit sechs Kapitel.

In Kapitel 2 werden die Grundlagen für das spätere Verständnis der Arbeit gelegt. In ihm werden zunächst einige grundlegende Eigenschaften unterkühlter Flüssigkeiten behandelt und Begrifflichkeiten, die damit im Zusammenhang stehen definiert. Anschließend werden einzelne Messtechniken vorgestellt, die in der Lage sind die Dynamik ebendieser unterkühlten Flüssigkeiten zu vermessen und im späteren Verlauf der Arbeit nochmals Erwähnung finden. Darunter fallen die breitbandige dielektrische Spektroskopie, die Photonenkorrelationsspektroskopie und die mechanische Spektroskopie. Die Vorstellung der Triplet-Solvatationsdynamik nimmt dabei aber den größten Raum ein. Ein Überblick über den aktuellen Forschungsstand dieser Methode schließt das Kapitel ab.

Kapitel 3 behandelt im Anschluss alle experimentellen Details, die im Zusammenhang mit dieser Arbeit stehen. Es werden die verschiedenen Messaufbauten vorgestellt, es wird über die vorgenommene Temperaturkalibration berichtet und die Probenpräparation wird erläutert. Die konkreten Messabläufe werden dargelegt und das Vorgehen bei der Datenauswertung anhand einiger Beispiele detailliert erläutert.

In Kapitel 4 werden dann erste Ergebnisse vorgestellt. Hierbei liegt der Fokus auf den TSD-Standardsonden Quinoxalin und Naphthalin. Zunächst werden die Verbesserungen des Messaufbaus an einigen Beispielen vorgeführt. Daran anschließend werden Messungen aus der Literatur wiederholt und in einem neuen Licht interpretiert. Dabei kann ein Zusammenhang zwischen den lokalen Messgrößen der TSD und verschiedenen makroskopischen Messgrößen hergestellt werden. Auch die Grenzen des zuvor gefundenen Zusammenhangs werden anhand eines Beispiels diskutiert. Zum Abschluss des Kapitels wird dann noch die Sichtbarkeit supramolekularer Strukturen in der lokalen TSD-Messmethode diskutiert.

Kapitel 5 befasst sich anschließend mit neuen Sonden für die TSD. Es wird ein Leitfaden vorgestellt, anhand dessen die Charakterisierung neuer TSD-Sonden erfolgen kann, ehe dann konkrete neue Sonden vorgestellt werden. Ein Teil der neuen TSD-Sonden basiert dabei auf dem Farbstoff Naphthalin, während der zweite Teil auf der gänzlich neuen TSD-Sonde Indol basiert. Diese neuen Sonden werden zunächst in bekannten Lösungsmitteln charakterisiert, ehe sie in gänzlich neuen Messsystemen zum Einsatz kommen. Gerade die neuen TSD-Sonden auf der Basis von Indol eröffnen der TSD-Messmethode dabei völlig neue Anwendungsgebiete in der Biochemie. Als Modellsystem wird dazu erstmals mit der TSD ein biochemisch relevantes Messsystem untersucht. Hierbei handelt es sich um ein in der Krebsforschung eingesetztes Heptapeptid, welches in einer Glycerin-Wasser-Mischung gelöst ist.

In Kapitel 6 werden abschließend alle im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse kurz zusammengefasst und ein Ausblick auf eine mögliche, zukünftige Entwicklung des Projekts gegeben.

Kapitel 2

Grundlagen

In diesem Kapitel werden die für das weitere Verständnis dieser Arbeit nötigen Grundlagen gelegt. Da die Messmethode Triplett-Solvatationsdynamik (TSD), aufgrund der Lebensdauer des Triplett-Zustands, sich ideal eignet unterkühlte Flüssigkeiten zu untersuchen, werden zunächst die wichtigsten Eigenschaften und Begrifflichkeiten solcher Flüssigkeiten erläutert. Anschließend werden die Relaxationsprozesse vorgestellt, die in diesen Flüssigkeiten vorhanden sind. Hierbei wird sich auf die Prozesse beschränkt, deren Verständnis für die folgenden Kapitel von Nöten ist. Darauf aufbauend werden die für diese Arbeit relevanten Messmethoden vorgestellt, wobei der Fokus auf der TSD-Methode liegt. Dieses Kapitel abschließen wird ein Überblick über den aktuellen Forschungsstand der TSD-Technik.

2.1 Unterkühlte Flüssigkeiten

Bei unterkühlten Flüssigkeiten handelt es sich um Flüssigkeiten, die unterhalb ihre Schmelztemperatur gekühlt werden können, ohne dabei zu kristallisieren, also ohne einen thermodynamischen Phasenübergang erster Ordnung zu vollziehen. Thermodynamisch relevante Größe in diesem Zusammenhang ist die Gibbs-Energie oder auch freie Enthalpie G . Sie ist über die Enthalpie H , die Entropie S und die Temperatur T definiert [40]:

$$G = H - TS. \quad (2.1)$$

Da unterhalb der Schmelztemperatur die kristalline Phase am energetisch günstigsten ist, bedeutet das im Umkehrschluss, dass unterkühlte Flüssigkeiten eine metastabile Phase darstellen [31]. Damit die Flüssigkeiten in dieser metastabilen Phase bleiben, muss folglich die Bildung sogenannter Kristallisations- bzw. Nukleationskeime verhindert werden, wobei man zwischen homogenen und heterogenen Keimen unterscheidet. Während sich letztere an Verunreinigungen in der Probe, sowie äußeren Grenzflächen ausbilden, haben homogene Nukleationskeime ihre Ursache in thermischen Fluktuationen innerhalb der Flüssigkeit [31, 41]. Um der Entstehung dieser homogenen Nukleationskeime oberhalb einer kritischen Größe und dem daraufhin einsetzenden Kristallwachstum entgegenzuwirken, hilft es die Probe ausreichend schnell¹ zu kühlen [31, 41].

Während eines solchen Kühlvorgangs steigt dabei die (dynamische) Viskosität η der Flüssigkeit, welche wie folgt über das Newtonsche Gesetz definiert ist [30, 42–44]:

$$\dot{\gamma} = \frac{\sigma}{\eta}. \quad (2.2)$$

¹ Was ist in diesem Zusammenhang „ausreichend schnell“ ist, hängt von der verwendeten Probe ab.

Dabei bezeichnet $\dot{\gamma}$ Schergeschwindigkeit (die zeitliche Ableitung der Scherverschiebung γ), während σ die Scherspannung repräsentiert. Da letztere für Festkörper mit dem Schermodul G verknüpft ist ($\sigma = G \cdot \gamma$, Hookesches Gesetz), kann nach Maxwell der Übergangsbereich zwischen Flüssigkeit ($\dot{\sigma} = 0$) und Festkörper ($\eta = \infty$) wie folgt extrapoliert werden [30, 42]:

$$\dot{\gamma} = \frac{\sigma}{\eta} + \frac{\dot{\sigma}}{G}. \quad (2.3)$$

Wirkt auf die viskose Flüssigkeit zum Zeitpunkt $t = 0$ eine instantane Scherverschiebung γ_0 , so resultiert daraus eine mit dem instantanen Schermodul G_∞ verknüpfte Scherspannung $\sigma = G_\infty \gamma_0$. Mit dem Einsetzen des Fließprozesses für $t > 0$ beginnt diese Scherspannung abzufallen. Die Lösung der Differentialgleichung (2.3) ergibt dabei einen einfach exponentiellen Abfall mit der Maxwell-Relaxationszeit τ . Es gilt [30, 31]:

$$\tau_\alpha = \frac{\eta}{G_\infty}. \quad (2.4)$$

Die Maxwell-Relaxationszeit kann molekular betrachtet mit der Reorientierung einzelner Moleküle in Verbindung gebracht werden [29–31, 45]. Man spricht dabei auch von der Strukturrelaxation oder dem α -Relaxationsprozess (kurz α -Prozess). Da G_∞ nur schwach von der Temperatur abhängt, im Gegensatz zum α -Prozess und der Viskosität, sind diese beiden Größen nach Gleichung (2.4) proportional zueinander [29–31, 45].

Anhand dieser Verknüpfung lässt sich jetzt verstehen, dass der Anstieg der Viskosität η während eines Kühlprozesses dazu führt, dass sich die Probenmoleküle immer langsamer bewegen. Dies hat zur Folge, dass ab einer gewissen Temperatur die Anpassung der Moleküle an den neuen Gleichgewichtszustand langsamer vonstatten geht als die Temperaturänderung. Wird der Kühlvorgang weiter fortgesetzt, so führt dies dazu, dass die Moleküldynamik verglichen mit der Zeitskala der experimentellen Beobachtung „eingefroren“ erscheint. [29–31, 45]. Diesen „eingefrorenen“ Nichtgleichgewichtszustand bezeichnet man als „Glaszustand“ bzw. als „Glas“ und die damit in Verbindung stehende Temperatur als „Glasübergangstemperatur“ T_g , welche über einen Viskositätswert von $\eta = 10^{13} \text{ Poise} = 10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ definiert ist. Die damit in Verbindung stehende Relaxationszeit beträgt zwischen 100 s und 1000 s. Aufgrund der Tatsache, dass die Glasübergangstemperatur eine Materialeigenschaft ist, die von den experimentellen Gegebenheiten (z.B. der Kühlrate) abhängt, stellt der Übergang in dieses Glas – auch „Glasübergang“ genannt – keinen thermodynamischen Phasenübergang erster Ordnung dar, sondern ist vielmehr ein kinetisches Ereignis, welches einige besondere Eigenschaften aufweist [29–31, 45, 46].

Eine dieser Eigenschaften ist die Nichtlinearität der Relaxation, die im Wesentlichen eine Folge des Nicht-Gleichgewichtszustands der Flüssigkeit ist und sich in einem thermischen Hysterese-Effekt äußert, wodurch die Relaxationszeit von der (thermischen) Vorgeschichte abhängt [29, 30, 45, 46]. Eine zweite Eigenschaft von unterkühlten Flüssigkeiten nahe des Glasübergangs ist die Nicht-Exponentialität der Relaxationsdynamik [29–31, 45, 46]. Dies lässt sich auf zwei grundsätzlich verschiedene Weisen erklären. Im homogenen Grenzfall verläuft die Relaxationsdynamik zum neuen Gleichgewichtszustand, welche durch eine externe Störung initiiert wird, überall in der Probe gleichermaßen. Da jedes Molekül somit die gleiche nichtexponentielle Relaxationszeit aufweist, spricht man von intrinsisch nicht-exponentiellem Relaxationsverhalten. Im umgekehrten heterogenen Grenzfall hingegen relaxieren die Moleküle in unterschiedlichen Subensembles der Probe unterschiedlich schnell, weisen aber ein exponentielles Relaxationsverhalten auf. Erst durch die, messtechnisch bedingte, Mittelung über das gesamte Ensemble entsteht

daraus das nicht-exponentielle Relaxationsverhalten [29, 31, 45–48]. Durch experimentelle und numerische Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Dynamik in unterkühlten Flüssigkeiten nahe des Glasübergangs (auf experimentell zugänglichen Zeitskalen) heterogen ist [31, 47, 48].

Die dritte besondere Eigenschaft von unterkühlten Flüssigkeiten nahe des Glasübergangs ist, dass die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit und damit nach Gleichung (2.4) auch der Viskosität kein Arrhenius-Verhalten aufweist [28–31, 45, 46]. Ein solches Arrhenius-Verhalten wird dabei angenommen, wenn die Dynamik von (Energie-) Barrieren dominiert wird, die durch thermische Fluktuationen überwunden werden [30, 49]. Dann gilt:

$$\tau_\alpha(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right), \quad (2.5)$$

wobei mit $\tau_0 \approx 10^{-14}$ s eine typische mikroskopische Zeit, ΔE die Aktivierungsenergie und k_B die Boltzmann-Konstante bezeichnet wird. Unterkühlte Flüssigkeiten, die diesem Arrhenius-Verhalten folgen, werden in der Literatur als „starke“ Glasbildner bezeichnet [28–31, 45, 46]. Typischerweise lassen sich unterkühlte Flüssigkeiten nahe des Glasübergangs allerdings besser mit der empirischen Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung (VFT) beschreiben [28–31, 45, 46]:

$$\tau_\alpha(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{A}{T - T_0}\right). \quad (2.6)$$

Hierbei ist A ein temperaturunabhängiger Faktor und T_0 die sogenannte Vogel-Temperatur. Je weiter unterkühlte Flüssigkeiten vom Arrhenius-Verhalten abweichen, desto fragiler sind sie, was letztendlich bedeutet, dass kleine Änderungen in der Temperatur zu großen Veränderung in der Relaxationsdynamik führen.

Um ein derartiges Nicht-Arrhenius-Verhalten zu verstehen, kann man auf eine Vielzahl elastischer Modelle zurückgreifen [30, 50]. Eines dieser Modelle, welches im späteren Verlauf aufgegriffen werden wird, ist das sogenannte Shoving-Modell [30, 50–53]. Es basiert auf der Idee, dass eine viskose Flüssigkeit durch eine Reihe sogenannter „Fließereignisse“ fließt. Die „Fließereignisse“ selbst sind dabei schnell, werden aber seltener, wenn eine Flüssigkeit abgekühlt wird. In unterkühlten Flüssigkeiten verbringen demnach die Moleküle die meiste Zeit (vibrierend) – ähnlich wie in einem Festkörper – an einem festen Ort. Nur gelegentlich nehmen sie über Sprungprozesse eine neue Position ein [30, 50–53]. Dabei – und das ist die Aussage des Shoving-Modells – ist es, aufgrund der Anharmonizität der intermolekularen Kräfte, im Vergleich zur Reorientierung bei konstantem Volumen, für ein Molekül energetisch günstiger erst die umliegenden Moleküle zur Seite zu schieben (also eine kleine Volumenausdehnung vorzunehmen) und dann zu reorientieren. Der Hauptbeitrag zur Aktivierungsenergie ist dabei die Arbeit dieser (sphärischen) Volumenausdehnung. Da sich ein solches „Fließereignis“ auf der Zeitskala von Picosekunden abspielt und sich somit umgebende Flüssigkeit elastisch verhält, ist diese Arbeit proportional zum instantanen Schermodul G_∞ [30, 50–53]. Es gilt konkret:

$$\tau_\alpha(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{V_C G_\infty(T)}{k_B T}\right), \quad (2.7)$$

wobei mit V_C das charakteristische Volumen bezeichnet ist [30, 50–53].

2.2 Relaxationsprozesse

Neben der bereits eingeführten strukturellen α -Relaxation, zeigen viele Flüssigkeiten bei kurzen Zeiten einen sekundären Relaxationsprozess, den sogenannten β -Prozess. Dessen Ursprung und tieferes Verständnis ist dabei Gegenstand aktueller Forschung. Kleinwinkelreorientierungsprozesse sowie das *island of mobility* Konzept von Johari und Goldstein stellen mögliche Erklärungsansätze dar [54–58].

Auf längeren Zeitskalen (im Vergleich zu dem α -Prozess) existiert noch ein weiterer Prozess, der im Gegensatz zum α - und β -Prozess monoexponentiell abfällt. Dieser sogenannte Debye-Prozess wurde über Jahrzehnte hinweg nur in Monohydroxyalkoholen mit Hilfe der dielektrischen Spektroskopie beobachtet, sodass dessen Ursprung lange Zeit unklar war [35]. Durch die systematische Kombination von verschiedenen experimentellen Methoden und Simulationen konnte er allerdings mit der Relaxation von transienten supramolekularen Strukturen in Verbindung gebracht werden [35, 59–73]. In dieser Vorstellung entstehen im Falle von Monohydroxyalkoholen ebenjene Strukturen aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen (H-Brücken), sodass der Debye-Prozess letztendlich mit der Reorientierung von gemittelten End-zu-End-Dipolmomentvektoren in Verbindung gebracht werden kann [62]. Durch die Beobachtung eines Debye-artigen Prozesses mit Hilfe weiterer experimenteller Messmethoden [65, 73], wie auch in Flüssigkeiten, die keine Monohydroxyalkohole sind [37] und zum Teil auch keine H-Brücken bilden können [74], sehen neuere Analysen den Ursprung des Debye-Prozesses in sogenannten Kreuzkorrelations-effekten [75].

Da mit der Triplett-Solvatationsdynamik eine lokale Messmethode im Mittelpunkt dieser Arbeit steht, wird insbesondere der Fragestellung nachgegangen werden, welche lokale Signatur die jeweiligen Prozesse zeigen und inwiefern sich diese von den Signaturen verschiedener makroskopischer Messmethoden, deren Messgrößen teilweise unterschiedlich sensitiv auf die verschiedenen Relaxationsprozesse sind, unterscheiden. Besonders wenn Kreuzkorrelationen involviert sind, kann man Unterschiede zwischen der lokalen Messtechnik und makroskopischen Messmethoden erwarten. Da es nur wenige Mess- und Simulationsmethoden gibt, mit denen die lokale Dynamik nahe der Glasübergangstemperatur zugänglich ist, können die Erkenntnisse, die mit Hilfe der TSD über die Relaxationsprozesse erzielt werden, sowohl das mikroskopische Verständnis dieser Prozesse vertiefen als auch zur Überprüfung oder Erstellung von theoretischen Modellen, die oftmals auf mikroskopischen Annahmen basieren, herangezogen werden.

2.3 Messmethoden zur Untersuchung unterkühlter Flüssigkeiten

In diesem Abschnitt werden drei Messmethoden zur Untersuchung unterkühlter Flüssigkeiten vorgestellt, deren Ergebnisse im Rahmen dieser Arbeit mit den Ergebnissen der Triplett-Solvatationsdynamik verglichen werden sollen. Da sowohl zur breitbandigen dielektrischen Spektroskopie als auch zur Photonenkorrelationsspektroskopie und zur mechanischen Spektroskopie bereits ausführliche Literatur vorliegt, wird die folgende Einführung auf die wesentlichen Aspekte beschränkt, die für das weitere Verständnis notwendig sind.

2.3.1 Breitbandige dielektrische Spektroskopie

Die breitbandige dielektrische Spektroskopie (BDS) misst die kollektive Reorientierung permanenter Dipolmomente und kann dabei mit Hilfe verschiedener Messprinzipien prinzipiell einen Frequenzbereich von $10^{-6} - 10^{12}$ Hz abdecken [44]. Da der Fokus im Rahmen dieser Arbeit auf der dielektrischen Spektroskopie in der Zeitdomäne liegt, wird in diesem Abschnitt hauptsächlich diese Variante der dielektrischen Spektroskopie behandelt, obgleich im späteren Verlauf auch vereinzelt Messungen in der Frequenzdomäne gezeigt werden. Messungen aus Zeit- und Frequenzdomäne können dabei mittels einer Fourier-Transformation ineinander umgerechnet werden. Typischerweise wird in der dielektrischen Spektroskopie an eine Probe, welche sich in einem (Platten-) Kondensator befindet, ein elektrisches Feld $\mathbf{E}(t)$ angelegt und die zeitabhängige Polarisationsantwort $\mathbf{P}(t)$ gemessen. Aus den Materialgleichungen folgt für ein homogenes, isotropes dielektrisches Medium unter Vernachlässigung nichtlinearer Effekte, sprich wenn schwache elektrische Felder vorliegen, der folgende Zusammenhang [44]:

$$\mathbf{P}(t) = [\epsilon(t) - 1]\epsilon_0\mathbf{E}(t) = \mathbf{D}(t) - \epsilon_0\mathbf{E}(t), \quad (2.8)$$

wobei $\mathbf{D}(t)$ die elektrische Flussdichte (bzw. dielektrische Verschiebung), $\epsilon(t)$ die dielektrische Permittivität und ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums bezeichnet wird. Im Falle einer stufenförmigen Änderung des elektrischen Feldes $\mathbf{E}(t)$, kann die dielektrische Permittivität $\epsilon(t)$ dabei direkt als die zeitabhängige Antwort auf diese Änderung gemessen werden. Man spricht hierbei vom Spezialfall des konstanten (elektrischen) Feldes. Im anderen Spezialfall, sprich wenn die Ladung und damit die elektrische Flussdichte $\mathbf{D}(t)$ stufenförmig geändert wird, kann hingegen der elektrische Modul $M(t)$ direkt als Antwortfunktion auf diese externe Störung gemessen werden [76–78]. Zwischen dem elektrischen Modul und der dielektrischen Permittivität besteht dabei folgender Zusammenhang [44]:

$$\int_{-\infty}^{\infty} M(t - \tau) \epsilon(\tau) d\tau = -\delta(t), \quad (2.9)$$

mit der Dirac-Funktion $\delta(t)$. Die dielektrische Permittivität und der elektrische Modul sind dabei eine Materialeigenschaft des Dielektrikums und somit thermodynamisch betrachtet eine intensive Größe, d.h. sie sind von Form und Größe des Dielektrikums unabhängig [36]. Da die Polarisation $\mathbf{P}(t)$, sowie das elektrische Feld $\mathbf{E}(t)$ hingegen – unter Berücksichtigung langreichweitiger Dipol-Dipol-Wechselwirkungen – thermodynamisch betrachtet extensive Größen sind, also von der Form und Größe des Dielektrikums abhängen, ist es nur unter Annahmen² möglich eine Verbindung zwischen der nach Gleichung (2.8) streng genommen makroskopischen Messgröße $\epsilon(t)$ und mikroskopischen Gleichgewichtsgrößen, wie der mikroskopischen Korrelationsfunktion $\Phi(t)$, herzustellen [36, 79]:

$$\Phi(t) = \frac{\sum_{i,j} \langle \boldsymbol{\mu}_i(0) \boldsymbol{\mu}_j(t) \rangle}{\sum_{i,j} \langle \boldsymbol{\mu}_i(0) \boldsymbol{\mu}_j(0) \rangle} = \frac{1}{g_K \mu^2} \left(\left\langle \boldsymbol{\mu}_i(0) \cdot \boldsymbol{\mu}_i(t) \right\rangle + \left\langle \boldsymbol{\mu}_i(0) \cdot \sum_{i \neq j} \boldsymbol{\mu}_j(t) \right\rangle \right), \quad (2.10)$$

² Als Näherung wird ein n Dipolmomente umfassendes sphärisches Volumen um den Referenzdipol(vektor) $\boldsymbol{\mu}_i$ betrachtet, wobei die übrigen $N - n$ Moleküle als dielektrisches Kontinuum angesehen werden. Dieses sphärische Volumen ist dabei im Vergleich zum Gesamtvolumen klein, sodass nur kurzreichweitige Wechselwirkungen das gemittelte Gesamtdipolmoment ebenjenes sphärischen Volumens dominieren.

wobei $\mu_j(t)$ den Dipolvektor des j -ten Molekül zum Zeitpunkt t darstellt und mit g_K der Kirkwood-Fröhlich-Korrelationsfaktor bezeichnet wird, der die statischen Kreuzkorrelationen quantifiziert und über folgende Gleichung definiert ist [80, 81]:

$$g_K = 1 + \frac{\langle \mu_i(0) \cdot \sum_{i \neq j} \mu_j(0) \rangle}{\mu^2}. \quad (2.11)$$

Die Verbindung zwischen der in Gleichung (2.10) dargestellten mikroskopischen Korrelationsfunktion $\Phi(t)$, den fluktuierenden Dipolvektoren und der zugehörigen molekulardynamischen Messgröße als Antwort auf die (kleine, lineare) externe Störung, wird über das Fluktuations-Dissipations-Theorem gegeben [44, 82, 83]. Es gilt für klassische Systeme:

$$\Phi(t) = -\frac{1}{k_B T} \frac{\epsilon(t) - 1}{\epsilon_s - \epsilon_\infty}, \quad (2.12)$$

mit der Boltzmann-Konstante k_B , der Temperatur T , sowie den dielektrischen, materialabhängigen Konstanten $\epsilon_s = \lim_{t \rightarrow \infty} \epsilon(t)$ und $\epsilon_\infty = \lim_{t \rightarrow 0} \epsilon(t)$. Damit ist die Messung der dielektrischen Permittivität $\epsilon(t)$ und damit nach Gleichung (2.9) auch die des elektrischen Moduls $M(t)$ proportional zur mikroskopischen Reorientierung der Dipolvektoren. Es muss dabei allerdings beachtet werden, dass selbst wenn Gleichung (2.10) unabhängig von der makroskopischen Form und Größe des Dielektrikums ist, mit der dielektrischen Spektroskopie dennoch kollektive Größen gemessen werden. Der rechte Teil von Gleichung (2.10) zeigt dabei, wie sich Selbst- und Kreuzkorrelationsbeiträge ($i \neq j$) auftrennen lassen. Diese Wechselwirkung zwischen verschiedenen Molekülen ($i \neq j$), welche beispielsweise (aber nicht ausschließlich) ihre Ursache in Wasserstoffbrückenbindungen haben kann, ist gerade beim Verständnis des Debye-Prozesses von besonderer Bedeutung [37, 62, 73–75].

Um diese, experimentell gemessenen, molekularen Reorientierungsprozesse beschreiben zu können, wird im einfachsten Fall ein einfach-exponentieller Abfall der Korrelationsfunktion $\Phi(t)$ und damit auch der Messdaten angenommen. Dieser sogenannte Debye-Relaxator hat dabei die charakteristische Relaxationszeit τ . Es gilt somit der Ansatz:

$$\Phi(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (2.13)$$

Wie in der Literatur gezeigt, lassen sich die oben genannten Spezialfälle des konstanten Feldes ($\epsilon(t)$) und der konstanten Ladung ($M(t)$) im Modell dieser Debye-Relaxation auswerten [44, 76, 77, 81, 84, 85]. Diese Auswertung führt auf den folgenden Zusammenhang zwischen der im Modul (τ_M) und in der Permittivität (τ_ϵ) angepassten Relaxationszeit:

$$\tau_M = \tau_\epsilon \left(\frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_s} \right). \quad (2.14)$$

Da $\epsilon_s > \epsilon_\infty$ gilt, findet eine im elektrischen Modul dargestellte Relaxation auf einer schnelleren Zeitskala statt als eine in der dielektrischen Permittivität dargestellte Relaxation. Nach Gleichung (2.9) enthalten beide Darstellungen aber die gleichen Informationen über den zugrunde liegenden Relaxationsprozess. Im Falle mehrerer beteiligter Relaxationsprozesse führt dies dazu, dass die Gewichtung der einzelnen Prozesse in den zueinander äquivalenten Darstellungen unterschiedlich ist.

Auch wenn sich das Modell der Debye-Relaxation molekular rechtfertigen lässt (vgl. hierzu [44]) wird ein Debye-Verhalten experimentell nur in seltenen Fällen beobachtet. Die gemessenen Korrelationsabfälle sind vielmehr asymmetrisch verbreitet und lassen sich mit der empirisch gefundenen Kohlrausch-Williams-Watts-Funktion (KWW-Funktion) beschreiben [44, 86, 87]:

$$\Phi(t) = \phi_0 \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_{\text{KWW}}} \right)^{\beta_{\text{KWW}}} \right]. \quad (2.15)$$

Mit ϕ_0 wird hierbei die Amplitude, mit τ_{KWW} die Relaxationszeit und β_{KWW} der Streckungsparameter, der die asymmetrische Verbreiterung bewirkt, bezeichnet. Es gilt dabei $0 < \beta_{\text{KWW}} \leq 1$, wobei $\beta_{\text{KWW}} = 1$ der Grenzfall der Debye-Relaxation ist (vgl. Gleichung (2.13)). Durch die Verwendung der KWW-Funktion modifiziert sich auch die Auswertung der beiden Grenzfälle. Der ursprüngliche Zusammenhang (Gleichung (2.14)) der Relaxationszeiten des Moduls (τ_{M}) und der Permittivität (τ_{ϵ}) modifiziert sich dadurch wie folgt [77]:

$$\tau_{\text{M}} = \tau_{\epsilon} \left(\frac{\epsilon_{\infty}}{\epsilon_s} \right)^{1/\beta_{\epsilon}}, \quad \beta_{\text{M}} \approx 0,8 \beta_{\epsilon}, \quad (2.16)$$

wobei mit β_{ϵ} und β_{M} die an die Permittivitäts- und Moduldarstellung angepassten Streckungsparameter der KWW-Funktionen bezeichnet sind. Die Moduldarstellung wird hierbei durch eine im Vergleich zur Permittivitätsdarstellung schnellere, aber breitere KWW-Funktion beschrieben. Im Vergleich zum Debye-Relaxator ist der Unterschied zwischen den Relaxationszeiten größer.

Da generell die exakten Relaxationszeiten von dem zugrunde liegenden Modell und der jeweiligen Definition derselben abhängen, ist es üblich die gemittelte Relaxationszeit zu vergleichen, wenn zur Beschreibung der Datensätze unterschiedliche Funktionen herangezogen wurden [88]. Für die KWW-Funktion ist diese folgendermaßen definiert [77, 88]:

$$\bar{\tau} \equiv \langle \tau_{\text{KWW}} \rangle = \int_0^{\infty} \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_{\text{KWW}}} \right)^{\beta_{\text{KWW}}} \right] dt = \frac{\tau_{\text{KWW}}}{\beta_{\text{KWW}}} \Gamma(\beta_{\text{KWW}}^{-1}), \quad (2.17)$$

wobei mit $\Gamma(x)$ die Eulersche Gammafunktion bezeichnet wird.

2.3.2 Photonenkorrelationsspektroskopie

Die Photonen-Korrelationsspektroskopie (PCS) ist eine Variante der depolarisierten Lichtstreuung und misst in einem Zeitdomänenexperiment (im maximalen Zeitbereich von $(10^{-7} - 10^4)$ s) die Fluktuation der anisotropen molekularen Polarisierbarkeit – einem Tensor zweiter Ordnung – anhand einer Intensitätsautokorrelationsfunktion $g_2(t)$ [36, 89, 90]. Kohärentes Laserlicht wird dazu an den in der Probe zufällig verteilten Molekülen (den Streuzentren) gestreut, wobei durch die Überlagerung verschieden gestreuter elektrischer Felder ein sogenanntes Speckle-Muster entsteht, welches die Information über die Fluktuation der anisotropen molekularen Polarisierbarkeit enthält. Die Polarisierbarkeit kann dabei sowohl über langreichweitige Dichtefluktuationen (sprich Translationsbewegungen) als auch durch die Fluktuationen der Molekülorientierung (Reorientierungsbewegung) variieren, wobei erstere zu isotroper Streuung führt und letztere zu anisotroper Streuung [36, 89, 90]. Experimentell kann beides durch die Wahl der

Polarisation des eingestrahnten Laserlichts und des detektierten Streulichts voneinander getrennt werden. Werden sowohl der Laser wie auch das detektierte Streulicht vertikal polarisiert (VV-Geometrie), so wird hauptsächlich der Anteil an isotroper Streuung gemessen. Wird im Gegensatz dazu der Laser vertikal und das detektierte Streulicht horizontal polarisiert (VH-Geometrie), so wird ausschließlich anisotrope Streuung und damit die molekulare Reorientierungsdynamik der Streuzentren detektiert [36, 89, 90]. Die Informationen über die Dynamik der Moleküle ist dabei nicht direkt in der experimentell zugänglichen Intensitätsautokorrelationsfunktion $g_2(t)$ enthalten, sondern in der Autokorrelationsfunktion des elektrischen Feldes $g_1(t)$, welche im einfachsten Fall (homodyne Streuung, Gauß'sche Näherung) mit Hilfe der Siegert-Relation aus der gemessenen Intensitätsautokorrelationsfunktion $g_2(t)$ extrahiert werden kann. Hierfür gilt:

$$\langle I_s(0)I_s(t) \rangle / \langle I_s^2 \rangle = g_2(t) = 1 + \Lambda \cdot |g_1(t)|^2 = 1 + \Lambda \cdot |\langle E_s(0)E_s^*(t) \rangle / \langle E_s^2 \rangle|^2, \quad (2.18)$$

wobei mit I_s die gestreute Intensität, mit E_s^* das gestreute (komplexe) elektrische Feld und mit Λ der Kohärenzflächenfaktor bezeichnet wird, der im Idealfall ~ 1 ist. Im Falle von schwach anisotrop streuenden Substanzen, wie beispielsweise Monohydroxyalkoholen ohne Phenylring, können zusätzlich zum eigentlichen Streusignal weitere Intensitäten vergleichbarer Stärke, welche u.a. von Reflexen verursacht werden, detektiert werden. Man spricht dann nicht mehr von homodyner Streuung, bei der die gemessene Intensität ausschließlich von der untersuchten Probe selbst stammt, sondern von partiell heterodyner Streuung. In diesem Falle muss Gleichung (2.18) wie folgt mit dem Grad der Heterodynität C modifiziert werden [91, 92]:

$$g_2(t) = 1 + \Lambda C^2 \cdot |g_1(t)|^2 + 2\Lambda C(1 - C) \cdot |g_1(t)|. \quad (2.19)$$

Es gilt dabei zu beachten, dass sowohl mit der Intensitätsautokorrelationsfunktion $g_2(t)$ wie auch der Autokorrelationsfunktion des elektrischen Feldes $g_1(t)$ kollektive und damit keine mikroskopischen Größen zugänglich sind, obgleich mitunter Rückschlüsse auf lokale Gegebenheiten möglich sein können [37, 73, 74, 91–93].

Möchte man daher, die mit der PCS gemessene Reorientierungsdynamik mit der in der BDS gemessenen vergleichen, so gilt allgemein für die kollektiv (gemessenen) Korrelationsfunktionen $\Phi_l(t)$ [36, 89, 90]:

$$\Phi_l(t) = \frac{\sum_{i,j} \langle P_l[\mathbf{u}_i(0)\mathbf{u}_j(t)] \rangle}{\sum_{i,j} \langle P_l[\mathbf{u}_i(0)\mathbf{u}_j(0)] \rangle}. \quad (2.20)$$

Darin enthalten sind neben den Kreuzkorrelationsbeiträgen ($i \neq j$), auf welche die BDS im Falle molekularer Flüssigkeiten sensitiver ist als die PCS [37, 73, 74, 91–93], auch Selbstkorrelationsanteile ($i = j$), sprich die Reorientierungskorrelationsfunktion eines einzelnen Moleküls $C_l(t)$. Dafür gilt:

$$C_l(t) = \langle P_l[\mathbf{u}_i(0)\mathbf{u}_i(t)] \rangle = \langle P_l[\cos \theta(t)] \rangle, \quad (2.21)$$

wobei $\mathbf{u}_i(t)$ den Einheitsvektor entlang der gemessenen Eigenschaft des i -ten Moleküls zum Zeitpunkt t darstellt, mit P_l das Legendre-Polynom der Ordnung l bezeichnet wird und $\theta(t)$ den Winkel darstellt, den die entsprechende Reorientierungs-Achse des Moleküls zwischen Zeitpunkten 0 und t durchläuft. In der BDS ist diese Achse entlang dem permanenten Dipolmoment ausgerichtet. Da die gemessene Reorientierung der permanenten Dipolmomente eine vektorielle Größe ist, gilt $l = 1$. In der PCS hingegen wird mit der molekularen Polarisierbarkeit eine tensorielle Größe gemessen. Unter Ausnutzung molekularer

Symmetrien, sprich wenn der Einheitsvektor entlang der Achse höchster Symmetrie gelegt werden kann, gilt dann $l = 2$.

Für den Vergleich von BDS und PCS bedeutet dies, dass für einen vollständigen Abfall der Korrelationsfunktionen in der BDS ein Winkel von 90° überschritten werden muss, während es in der PCS lediglich $\sim 54,7^\circ$ sind. Um einen exakten Zusammenhang zwischen den Legendre-Polynomen verschiedener Ordnungen und damit den in beiden Methoden gemessenen Korrelationsfunktionen berechnen zu können, muss die zugrunde liegende Geometrie der stochastischen Prozesse bekannt sein. Sind die mit der BDS und PCS zugänglichen Messgrößen, also sowohl das permanente Dipolmoment, wie auch die molekulare Polarisierbarkeit an der gleichen Stelle im Molekül lokalisiert, so kann unter weiteren Annahmen³ ein Zusammenhang zwischen Legendre-Polynomen verschiedener Ordnungen in zwei Grenzfällen berechnet werden [36, 89, 90]. Im Grenzfall der isotropen Rotationsdiffusion gilt, dass sich die Korrelationszeiten τ_l wie folgt unterscheiden:

$$\tau_1 = \tau_{\text{BDS}} = 3 \tau_{\text{PCS}} = 3 \tau_2. \quad (2.22)$$

Zudem ist im Falle von Kleinwinkelsprüngen die relative Stärke der gemessenen Prozesse in der PCS um einen Faktor drei größer als die entsprechend gemessenen Prozesse in der BDS. Im Falle der Reorientierung durch Großwinkelsprünge sind die, in beiden Methoden gemessenen, Prozesse sowohl zeitlich wie auch in der relativen Stärke unabhängig von der Ordnung der Legendre-Polynome [36, 89, 90, 94].

2.3.3 Mechanische Spektroskopie

Mit Hilfe der mechanischen Spektroskopie (MS) lässt sich die Antwort der untersuchten Probe auf eine externe mechanische Störung messen. Eine solche externe Störung kann durch Kompression, Zugspannung oder Scherung realisiert werden [44]. Da für viskose, unterkühlte Flüssigkeiten Scherkräfte, bei den hier durchgeführten Experimenten unter konstantem Druck, eine übergeordnete Rolle spielen, beschränkt sich dieser Abschnitt darauf. Die in diesem Zusammenhang wesentlichen Begrifflichkeiten wurden bereits in Abschnitt 2.1 eingeführt. Die relevante Messgröße in Scherexperimenten ist dabei der zeitabhängige Schermodul $G(t)$ infolge einer instantanen Scherverschiebung zum Zeitpunkt $t = 0$. In der experimentellen Realisierung ist allerdings der komplexe, frequenzabhängige Schermodul $G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$, der sich in Real- und Imaginärteil ($G'(\omega)$ bzw. $G''(\omega)$) aufteilen lässt, leichter zugänglich. Auf diese Weise kann der komplexe Schermodul $G^*(\omega)$ im Frequenzbereich von $10^{-3} - 10^4$ Hz aufgenommen werden [95–98]. Über eine inverse Fourier-Transformation lässt sich ein so gemessener, komplexer (frequenzabhängiger) Schermodul $G^*(\omega)$ in den zeitabhängigen Schermodul $G(t)$ umrechnen. Es gilt:

$$G(t) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \frac{G^*(\omega)}{i\omega} e^{i\omega t} d\omega. \quad (2.23)$$

³ Innerhalb eines Moleküls weist die molekulare Polarisierbarkeit eine dominante Vorzugsachse auf und die Orientierung des permanenten Dipolmoments ist parallel dazu ausgerichtet. Alternativ können die beiden Achsen auch in einer festen, unveränderlichen Beziehung zueinander stehen, was letztendlich bedingt, dass die Reorientierung komplett isotrop ist (starres Molekül) und keine inneren Freiheitsgrade vorliegen. Zusätzlich gelten die folgenden Überlegungen nur für die Reorientierungskorrelationsfunktion eines einzelnen Moleküls, also unter Vernachlässigung der Kreuzkorrelationen, auf die die beiden Messmethoden unterschiedlich sensitiv sind.

Da von der theoretischen Perspektive aus lineare, mechanische Störungen genauso wie lineare, elektrischen Störungen handhabbar sind (Lineare Antwort-Theorie), lassen sich die Überlegungen aus Abschnitt 2.3.1 auf den vorliegenden Fall übertragen [44]. Die analoge Größe zum Schermodul $G(t)$ bzw. $G^*(\omega)$ ist dabei der elektrische Modul $M(t)$ bzw. $M^*(\omega) = M'(\omega) + iM''(\omega)$, während die komplexe Nachgiebigkeit $J^*(\omega) = 1/G^*(\omega)$ mit der dielektrischen Permittivität $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$ in Verbindung steht [44]. Gleiches gilt dabei für die entsprechenden zeitlichen Größen.

2.4 Triplett-Solvatationsdynamik

Mit den bisher erwähnten Messmethoden sind hauptsächlich makroskopische Messgrößen zugänglich. Möchte man allerdings Einblicke in die lokale Struktur und Dynamik einer Probe erhalten, so kann man mehrere dieser Messmethoden kombinieren, um aus den verschiedenen Messgrößen der einzelnen Methoden ein möglichst vollständiges Bild über die zugrunde liegende Struktur und die einzelnen Bewegungsmechanismen zu generieren. Mit Hilfe von Simulation können so erhaltene Einblicke zudem erweitert werden.

Ein alternativer Ansatz ist hingegen auf lokale Messtechniken zurückzugreifen, mit denen die Information von Interesse direkt gemessen werden kann. Zwei miteinander verwandte optische Messmethoden, die sowohl mechanische, wie auch dipolare Relaxationsprozesse auf lokaler Skala untersuchen können, sind die sogenannte Fluoreszenz-Solvatationsdynamik auch Singulett-Solvatationsdynamik (SSD) genannt und die Phosphoreszenz-Solvatationsdynamik bzw. Triplett-Solvatationsdynamik (TSD) [38, 99–101]. Während die erste Methode den Zeitbereich von \sim ps-ns abdeckt und damit hauptsächlich weit oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g , oftmals bei Raumtemperatur, eingesetzt wird, kann die TSD im Zeitbereich von \sim ms-s lokale Einblicke liefern. Dies ermöglicht es die lokale Dynamik nahe T_g in einem Zeitbereich zu untersuchen, der beispielsweise für Simulationen nur unter enormem Aufwand zugänglich ist.

2.4.1 Funktionsprinzip

Beide Methoden, sprich TSD und SSD, basieren darauf, dass durch die optische Anregung von in der zu untersuchenden Probe gelösten Farbstoffmolekülen lokale Störungen im Lösungsmittel induziert werden. Daraufhin beginnt eine Reorientierungsdynamik der Lösungsmittelmoleküle, welche sich in direkter Umgebung der Farbstoffmoleküle befinden. Dies wiederum führt dazu, dass das Emissionsspektrum der Farbstoffmoleküle durch die voranschreitende Reorientierungsdynamik zeitabhängig verschoben wird, was letztendlich in einem zeit-aufgelösten Experiment detektiert werden kann [38, 99–102]. Schematisch wird dieses Funktionsprinzip in Abbildung 2.1 dargestellt und im Speziellen für die lokale TSD-Methode im Folgenden näher erläutert.

① Gleichgewichtszustand zwischen Lösungsmittel- und Farbstoffmolekülen

Die dem Lösungsmittel als lokale Sonden in geringer Konzentration⁴ beigefügten Farbstoffmoleküle führen zunächst dazu, dass sich Lösungsmittelmoleküle und Farbstoffmoleküle zueinander gemäß ihrer spezifischen Eigenschaften ausrichten. Die Lösungsmittelmoleküle sind dabei molar betrachtet zumeist leichter und damit beweglicher als die Farbstoffmoleküle [105, 106], welche sich in

⁴ Durch eine maximale $\chi_{\text{Farb.}} \leq 2 \cdot 10^{-4}$ mol/mol wird verhindert, dass zwei Farbstoffmoleküle miteinander wechselwirken oder sich gar Dimere bilden, was anhand von Veränderungen im Emissionsspektrum sichtbar werden würde [103, 104].

ihrem elektronischen Grundzustand S_0 befinden. Da während dieser gegenseitigen Ausrichtung zueinander, sowohl Druck wie auch Temperatur konstant gehalten werden, entspricht dies thermodynamisch betrachtet einer Minimierung der Gibbs-Energie des Gesamtsystems [38, 100, 107]. An dem Prozess selbst sind dabei hauptsächlich die Lösungsmittelmoleküle in einer Monolage um die jeweiligen Farbstoffmoleküle beteiligt. Die Lösungsmittelmoleküle außerhalb dieser sogenannten ersten Solvatationshülle, welche in der Größenordnung von ≤ 1 nm ist [108–110], werden hingegen von der Anwesenheit der Farbstoffmoleküle nicht beeinflusst, wodurch die Lokalität der Solvatationsdynamik-Messmethode letztendlich resultiert.

② Anregung der Farbstoffmoleküle

Die Farbstoffmoleküle werden mit einer geeigneten UV-Wellenlänge aus S_0 -Grundzustand zunächst in den angeregten Singlett-Zustand S_1 angeregt [38, 102]. Während ein Teil der so angeregten Farbstoffmoleküle unter Aussendung von Fluoreszenzlicht wieder in den Grundzustand übergeht, geht der andere Teil via Intersystem-Crossing (ISC) in den metastabilen Triplett-Zustand T_1 über, dessen Lebensdauer abhängig vom verwendeten Farbstoff typischerweise im Bereich ms-s liegt. Die Quanteneffizienz für dieses ISC wird dabei größer je mehr sich die Zustände S_1 und T_1 energetisch überlappen. Vibronische Relaxationen führen im Anschluss an das ISC zur Besetzung des niedrigsten vibronischen Niveaus innerhalb des T_1 -Zustand. Da sich der angeregte T_1 -Zustand in mindestens einer spezifischen Eigenschaft (z.B. dem Dipolmoment oder dem Molekylvolumen [100, 107, 109, 111, 112]) vom S_0 -Grundzustand unterscheidet, kann die Anregung der einzelnen Farbstoffmoleküle als lokale Störung der sich zuvor im Gleichgewicht befindlichen Solvatationshüllen verstanden werden. Vergleicht man die Zeitskala des gesamten Anregungsvorgangs (ns [102]) mit der typischen Zeitskala auf der die Dynamik des Lösungsmittels im unterkühlten Zustand abläuft (μ s), so kann in diesem Zusammenhang von einer instantanen, lokalen Störung des Messsystems gesprochen werden. Somit wird in guter Näherung der Beginn der Solvatationsmessung ($t = 0$) mit der Anregung der Farbstoffmoleküle gleichgesetzt.

③ Relaxationsprozess in neuen Gleichgewichtszustand

Da sich die einzelnen Solvatationshüllen in Folge der Störung im energetischen Ungleichgewicht befinden (in Abbildung 2.1 mit * markiert), beginnen sich die molar leichteren und damit beweglicheren Lösungsmittelmoleküle an der veränderten Farbstoffeigenschaft auszurichten. Erst wenn die Gibbs-Energie wieder ihr Minimum erreicht hat, kommen die Reorientierungsprozesse, die die dynamischen Eigenschaften der Lösungsmittelmoleküle widerspiegeln und somit individuell für jedes Lösungsmittel sind, zum Erliegen. Dieser Wechselwirkungsprozess und die daraus resultierende Gibbs-Energieminimierung hat zur Folge, dass die Energie der jeweiligen T_1 -Zustände abgesenkt wird. Da sich die einzelnen Solvatationshüllen im Zuge dieser Minimierung immer weiter von dem Gleichgewichtszustand des anfänglichen S_0 -Zustands entfernen, wird dieser im Gegensatz zu dem T_1 -Zustand energetisch angehoben.

④ Emission des Phosphoreszenzlichts

Gleichzeitig zum zeitlich voranschreitenden Relaxationsprozess der Lösungsmittelmoleküle können die einzelnen Farbstoffmoleküle unter Emission von Phosphoreszenzlicht von dem T_1 -Zustand in den S_0 -Zustand übergehen. Je weiter die Relaxationsprozesse zu diesem Zeitpunkt fortgeschritten sind, desto stärker verschieben sich die Energieniveaus. Diese Verschiebung der Energieniveaus ist proportional zur Wellenzahl ν des von den einzelnen Farbstoffmolekülen emittierten Phosphoreszenzlichts und somit antiproportional zu dessen Wellenlänge $\lambda = 1/\nu$. Misst man das über alle

emittierenden Farbstoffmoleküle gemittelte Phosphoreszenzspektrum zu verschiedenen Zeitpunkten t nach dem eingetroffenen Laserpuls, so lässt sich der zeitliche Verlauf der Relaxationsprozesse aus der zeitabhängigen, energetischen Verschiebung des gesamten Phosphoreszenzspektrums rekonstruieren. Das Phosphoreszenzspektrum selbst setzt sich dabei aus dem, über die Messzeit zeitlich gemittelten, emittierten Phosphoreszenzlicht $\langle \nu(t) \rangle$ der einzelnen Farbstoffmoleküle zusammen. Da sich die Solvatationshüllen nach dem $S_0 \leftarrow T_1$ Übergang der einzelnen Farbstoffmoleküle wieder in einem energetischen Ungleichgewicht befinden, findet anschließend eine erneute Gibbs-Energie-Minimierung mittels Relaxationsprozesse hin zum Anfangszustand ① statt. Um zu gewährleisten, dass vor Eintreffen des nächsten Anregungspulses sich wieder möglichst viele Solvatationshüllen in diesem Anfangszustand befinden, wird die Repetitionsrate der Anregung an die Lebensdauer des T_1 -Zustandes angepasst (s. Abschnitt 3.4.2).

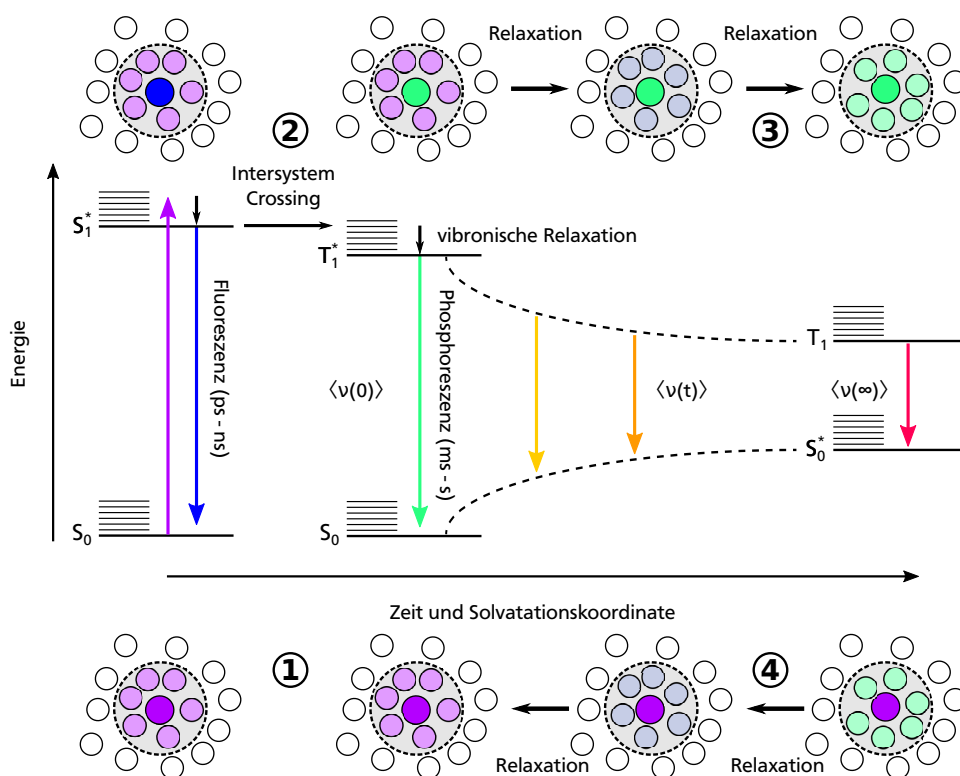


Abb. 2.1: Prinzipielle Funktionsweise der TSD. Mittig in den einzelnen Bildern unter- und oberhalb der zentralen, schematisch dargestellten Farbstoffanregung ist das Farbstoffmolekül gezeigt. An dessen spezifischer Eigenschaft (farblich markiert) – die sich durch Anregung ändert – richten sich die Lösungsmittelmoleküle in der ersten Solvatationshülle (grau) aus. Im Falle der energetisch günstigsten Ausrichtung stimmt der Farbton zwischen Farbstoff- und Lösungsmittelmolekül überein. Zur Erreichung dieser jeweils günstigsten Ausrichtung relaxieren die Lösungsmittelmoleküle. Die sich außerhalb der Solvatationshülle befindlichen Lösungsmittelmoleküle (weiß) sind vom Farbstoff unbeeinflusst. Weitere Details finden sich im Text. ①: Gleichgewichtszustand zwischen Lösungsmittel- und Farbstoffmolekülen, ②: Anregung der Farbstoffmoleküle, ③: Relaxationsprozess in neuen Gleichgewichtszustand, ④: Emission des Phosphoreszenzlichts. Darstellung in Anlehnung an [102, 107, 109].

2.4.2 Prinzipielle Auswertung

Die angesprochene zeit- und temperaturabhängige spektrale Position der Phosphoreszenzspektren und damit auch deren Verschiebung ist im linken Teil der Abbildung 2.2 beispielhaft dargestellt. Um diese spektrale Position, die ja die lokale Information über die Relaxationsdynamik der Lösungsmittelmoleküle enthält, auswerten zu können, wird an die Hochenergieflanke der einzelnen Phosphoreszenzspektren, stellvertretend für das gesamte Spektrum, ein Gauß-Profil – wie üblich für inhomogen verbreiterte Linienformen [38, 113–116] – angepasst:

$$I(\nu) = I_{\text{Peak}} \cdot \exp \left[-\frac{(\nu - \langle \nu \rangle)^2}{2\sigma^2} \right] + I_U. \quad (2.24)$$

Mit I_{Peak} ist dabei die Amplitude der normierten Hochenergieflanke, mit $\langle \nu \rangle$ und σ die mittlere Emissionsenergie und deren Standardabweichung⁵, sowie mit I_U der konstante Untergrund bezeichnet.

Da es sich bei der mittleren Emissionsenergie, die ja gleichbedeutend mit der spektralen Position des Phosphoreszenzspektrums ist, um eine spezifische Größe der verwendeten TSD-Sonde handelt, ist es zu Vergleichszwecken innerhalb der Methode, sowie zu anderen Messmethoden, sinnvoll eine zum Vergleich geeignete Größe zu definieren. Dazu wird die Solvatations-Antwortfunktion $C_{\text{Solv.}}(t)$ berechnet, bei der es sich letztendlich die normierte Version der zeitabhängigen, spektralen Position der Phosphoreszenzspektren $\langle \nu(t) \rangle$ je Temperatur handelt:

$$C_{\text{Solv.}}(t) = \frac{\langle \nu(t) \rangle - \langle \nu(\infty) \rangle}{\langle \nu(0) \rangle - \langle \nu(\infty) \rangle}. \quad (2.25)$$

Die Normierungswerte sind dabei durch $\langle \nu(0) \rangle$ und $\langle \nu(\infty) \rangle$ gegeben. $\langle \nu(0) \rangle$ wird bei Temperaturen bestimmt, bei denen die Lösungsmittelmoleküle im zur Verfügung stehenden Messfenster komplett unrelaxiert sind, während $\langle \nu(\infty) \rangle$ bei Temperaturen bestimmt wird, bei denen die Lösungsmittelmoleküle komplett relaxiert sind. Die Berechnung der Werte erfolgt hierbei über die Mittelung einiger Zeitpunkte bei der tiefsten bzw. höchsten Temperatur. Exemplarisch dargestellt wird dies im rechten Teil der Abbildung 2.2, in dem sowohl die zeitabhängige, spektrale Position der Phosphoreszenzspektren $\langle \nu(t) \rangle$, wie auch die entsprechenden Solvatations-Antwortfunktionen $C_{\text{Solv.}}(t)$ bei verschiedenen Temperaturen gezeigt werden.

Mit $\Delta \nu = \langle \nu(0) \rangle - \langle \nu(\infty) \rangle$ wird in diesem Zusammenhang zusätzlich die gesamte spektrale Verschiebung bezeichnet, die durch die Relaxation der Lösungsmittelmoleküle induziert wurde und deren Wert sowohl von der verwendeten TSD-Sonde also auch vom Lösungsmittel abhängt.

⁵ Es gilt folgender Zusammenhang zwischen der Standardabweichung σ und der optischen Linienbreite $\delta \nu$, auch Halbwertsbreite (FWHM) genannt: $\delta \nu = \sigma \cdot 2\sqrt{2\ln(2)}$ [116]

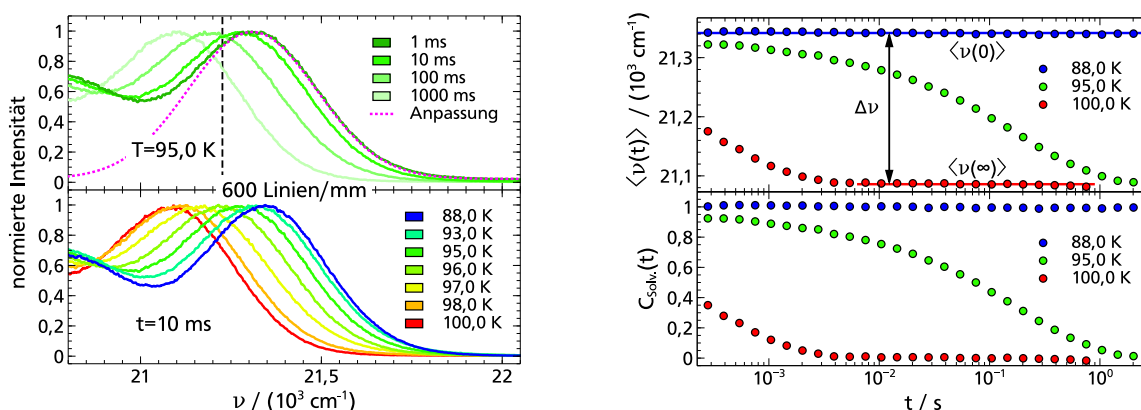


Abb. 2.2: Links: Beispielhafte Darstellung der zeit- und temperaturabhängigen Verschiebung der Phosphoreszenzspektren. Aufgetragen ist die normierte Intensität über der Wellenzahl $\nu = 1/\lambda$. Im oberen Bild sieht man, wie sich das Phosphoreszenzspektrum zeitabhängig – bei konstanter Temperatur – verschiebt, während im unteren Bild die temperaturabhängige Verschiebung zu einem fixen Zeitpunkt nach Eintreffen des Laserpulses dargestellt ist. Um die spektrale Position und damit auch die Verschiebung der emittierten Phosphoreszenzspektren auswerten zu können, wird die Hochenergieflanke mit einem Gauß-Profil beschrieben. Rechts: Über der Zeit (nach Eintreffen des Laserpulses) aufgetragene, spektrale Position des emittierten Phosphoreszenzspektrums bei verschiedenen Temperaturen. Im oberen Teil ist die spektrale Position $\langle \nu(t) \rangle$ aufgetragen, während im unteren Teil deren normierte Variante in Form der Solvations-Antwortfunktion $C_{\text{Solv.}}(t) = (\langle \nu(t) \rangle - \langle \nu(\infty) \rangle) / \Delta \nu$ gezeigt wird. Die Normierungswerte $\langle \nu(0) \rangle$, $\langle \nu(\infty) \rangle$ werden über einige Punkte bei tiefen sowie hohen Temperaturen bestimmt, bei denen das Lösungsmittel im zur Verfügung stehenden Messfenster komplett unrelaxiert bzw. relaxiert ist. Die Daten entstammen den in Abschnitt 4.1.1 vorgestellten TSD-Ergebnissen, welche mittels der TSD-Sonde Quinoxalin im Lösungsmittel 2-MTHF aufgenommen wurden.

2.4.3 Begrifflichkeiten

Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die gesamte spektrale Verschiebung $\Delta \nu$ mitunter auch als „absoluter Stokes-Shift“, „gesamter Stokes-Shift“, „absolute Stokes-Verschiebung“, oder „gesamte Stokes-Verschiebung“ bezeichnet wird. Analog werden für die Solvations-Antwortfunktionen $C_{\text{Solv.}}(t)$ auch die Begrifflichkeiten „Stokes-Shift-Antwortfunktion“, „Stokes-Verschiebungs-Antwortfunktion“ oder gar „Stokes-Shift-Korrelationsfunktion“ verwendet. Obgleich die, nach Sir George Gabriel Stokes benannte, spektrale Verschiebung (im Englischen: „shift“) streng genommen den Unterschied der spektralen Position der Frank-Condon Maxima der Absorption (niedrigster Energie) und der Fluoreszenz, also desselben elektronischen Übergangs, bezeichnet [117], ist diese Begrifflichkeit seit Jahrzehnten auch im Rahmen der TSD etabliert [38, 118, 119]. Genau genommen handelt es sich aber im vorliegenden Zusammenhang ($S_0 \leftarrow T_1$ Übergang) um eine solvationsinduzierte Verschiebung des Phosphoreszenzspektrums. Da dabei der dynamische Aspekt im Vordergrund steht, kann das Adjektiv „absolut“, welches im Zusammenhang mit der statischen Stokes-Verschiebung verwendet wird [107], ebenfalls irreführend sein. In Kenntnis dessen werden im Zuge einer konsistenten Beschreibung im Rahmen dieser Arbeit lediglich die im vorherigen Abschnitte eingeführten Begrifflichkeiten verwendet. Zu guter Letzt sei der Unterschied

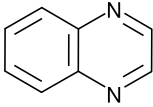
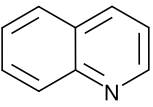
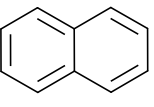
zwischen „Antwortfunktion“ und „Korrelationsfunktion“ erwähnt. Das oben beschriebene Experiment misst zunächst die Antwortfunktion auf die lokale Störung des Solvatationsgleichgewichts. Unter Annahme einer näherungsweise linearen Antwort auf diese Störung kann die „Antwortfunktion“ durch das Fluktuations-Dissipations-Theorem mit der „Korrelationsfunktion“, welche die Reaktion auf spontane Fluktuationen im Solvatationsgleichgewichts beschreibt, gleichgesetzt werden [83, 120].

2.5 Aktueller Forschungsstand der TSD-Methode

Dieser Abschnitt fasst in Kürze den aktuellen Stand der TSD-Technik zusammen. Seit der erstmaligen Erwähnung in der Literatur im Jahre 1990 [118] haben nach aktuellem Kenntnisstand zwei Arbeitsgruppen mit Hilfe der TSD Forschung betrieben. Neben der Pionierarbeit der Arbeitsgruppe um Ranko Richert, wurde und wird die Technik von der hiesigen Arbeitsgruppe weiterentwickelt. Während im Zuge der Doktorarbeit von Vincenzo Talluto das TSD-Messsystem aufgebaut und mit einem möglichst flexiblen Lasersystem zur Farbstoffanregung ausgestattet wurde [102], konnten im Rahmen dieser Arbeit grundlegende Erkenntnisse über die bisher verwendeten TSD-Sonden erzielt und neue TSD-Sonden gefunden werden, wodurch die TSD-Methode in neuen, bisher unzugänglichen, Anwendungsbereichen eingesetzt werden kann. Da die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Erkenntnisse an späterer Stelle vorgestellt werden, umfasst dieser Abschnitt, den Stand der Technik, der zu Beginn dieser Arbeit vorlag.

2.5.1 Verwendete TSD-Sonden

Bei den bisherigen Untersuchungen wurden hauptsächlich die Farbstoffe Quinoxalin (QX), Quinolin (QN) und Naphthalin (NA) als TSD-Sonden eingesetzt, weshalb sie als TSD-Standardfarbstoffe bzw. TSD-Standardsonden gelten. In Tabelle 2.1 sind die für ihre Verwendung als TSD-Sonde wesentlichen Eigenschaften, sowie die jeweiligen Strukturformeln dargestellt. Schon bei der Betrachtung der Strukturformeln wie auch ihrer Dipolmomente im Grund- und Triplett-Zustand lassen sich die wesentlichen Unterschiede zwischen den drei TSD-Sonden erkennen. Während es sich bei Quinoxalin um einen polaren Farbstoff handelt, dessen Dipolmoment im Triplett-Zustand größer ist als im Grundzustand, ist Quinolin zwar ebenfalls ein polarer Farbstoff, allerdings ohne diesen Unterschied im Dipolmoment zwischen den beiden Zuständen [121]. Naphthalin hingegen besitzt näherungsweise sowohl im Grundzustand, wie auch im Triplett-Zustand kein Dipolmoment, weshalb es sich um einen unpolaren Farbstoff handelt [122, 123]. Im Falle von Quinoxalin führt diese Änderung des Dipolmoments beim Übergang in den Triplett-Zustand dazu, dass sich die umliegenden Lösungsmittelmoleküle an dem neuen Dipolmoment ausrichten (vgl. Abschnitt 2.4.1), wodurch letztendlich hauptsächlich die dipolare Solvation gemessen wird. Da im Gegensatz dazu bei Naphthalin weder eine Änderung des Dipolmoments noch der Polarisierbarkeit beim Übergang in den Triplett-Zustand eine Rolle spielt, sondern sich vielmehr die Farbstoff/Lösungsmittel-Potentiale zwischen angeregtem und Grundzustand unterscheiden, spricht man davon, dass mit Naphthalin die mechanische Solvation zugänglich ist [38, 124]. Bei Quinolin, welches wie Naphthalin keine Änderung im Dipolmoment beim Übergang in den Triplett-Zustand aufweist, aber im Gegensatz dazu ein Dipolmoment $\mu > 0$ besitzt, ist die Situation weniger erforscht, da bislang lediglich vier Lösungsmittel mit Hilfe dieser TSD-Sonde vermessen wurden [109, 124]. Obwohl man annehmen könnte, dass aufgrund des vorhandenen Dipolmoments Unterschiede in der elektronischen Polarisierbarkeit zwischen den zwei

TSD-Sonde	Quinoxalin (QX)	Quinolin (QN)	Naphthalin (NA)
Strukturformel			
μ_G	0,44 D	2,28 D	0,00 D
μ_E	1,75 D	2,27 D	0,15 D
$ \Delta\mu $	1,31 D	0,01 D	0,15 D
$\tau_{\text{Phos.}}(T < T_g)$	$(0,26 \pm 0,1) \text{ s}$	$(1,22 \pm 0,27) \text{ s}$	$(2,53 \pm 0,02) \text{ s}$

Tab. 2.1: Strukturformeln der TSD-Standardsonden Quinoxalin, Quinolin und Naphthalin, sowie deren wesentliche Eigenschaften für TSD-Experimente. μ_G bezeichnet das Dipolmoment des S_0 -Grundzustands, während mit μ_E das des T_0 -Zustands bezeichnet ist. $\Delta\mu$ ist die Differenz der beiden Dipolmomente und $\tau_{\text{Phos.}}$ die Lebensdauer des T_0 -Zustands. Die Werte der Dipolmomente stammen aus [38], die der Lebensdauern aus [119].

Zuständen vorliegen, deutet die aktuelle Datenbasis eher darauf hin, dass derartige Effekte bei Quinolin, ähnlich wie bei Naphthalin, vernachlässigbar sind [38, 124].

Zusätzlich zu den drei TSD-Standardsonden, mit deren Hilfe mehrere Lösungsmittel untersucht wurden, kamen in einzelnen Messungen weitere Farbstoffe als TSD-Sonden zum Einsatz. Bromiertes Naphthalin wurde einmalig verwendet, um auf kürzeren Zeitskalen messen zu können, da die Phosphoreszenzlebensdauer durch die Bromierung deutlich sinkt ($\tau_{\text{Phos.}} = 20 \text{ ms}$) [109]. Weil sich aber bei Untersuchungen mit den TSD-Standardsonden in dem Lösungsmittel 3-Brompentan nicht erwünschte Einflüsse auf die Farbstoffmoleküle durch die Bromgruppe zeigten [125], blieb es wohl auch bei dem einmaligen Einsatz von bromiertem Naphthalin. Anstatt dessen wurde mit Hilfe von zwei weiteren Farbstoffen, die deutlich unterschiedliche Phosphoreszenzlebensdauern aufweisen (einem Rutheniumkomplex und einem Phthalimid), in Kombination mit Quinoxalin die Dynamik des Lösungsmittels 2-Methyltetrahydrofuran (2-MTHF) im Bereich 10 ps–100 s vermessen und somit das Fenster zur Singulett-Solvatationsdynamik in diesem einen Fall geschlossen [126]. Weiterhin wurden die Farbstoffe Pyrazin (PY) und Phenazin (PH) in einer Studie zur Farbstoffrotation einmalig als TSD-Sonde verwendet [106], da sie im Vergleich zu Quinoxalin und Naphthalin ein anderes molares Gewicht aufweisen ($M_{\text{PH}} > M_{\text{QX}} \approx M_{\text{NA}} > M_{\text{PY}}$). Spektren, Solvatations-Antwortfunktionen oder daraus resultierende Relaxationszeiten dieser TSD-Sonden wurden dabei allerdings nicht gezeigt.

2.5.2 Grundsätzliche methodische Erkenntnisse

Grundsätzliche Erkenntnisse die Solvatationsdynamik betreffend wurden in den ersten Jahren hauptsächlich mit dem polaren Farbstoff Quinoxalin erzielt, wodurch vorrangig die dipolare Solvation betrachtet wurde. Ursächlich dafür dürfte sein, dass aus der Fluoreszenzsolvatationsdynamik bereits einige Erfahrungswerte mit dipolaren Farbstoffen vorlagen [99–101], Vergleiche zur breitbandigen dielektrischen Spektroskopie gezogen werden konnten [126–128], theoretische Modelle flankierend zur Verfügung standen [113, 129–133] und zudem Quinoxalin messtechnisch einfacher handhabbar war, da dessen gesamte spektrale Verschiebung $\Delta\nu$ größer ist als bei Quinolin und Naphthalin [109].

Gleich zu Anfang kam die Frage auf, ob die zeitabhängige Verschiebung der Spektren tatsächlich auf einen Solvatationseffekt zurückzuführen ist oder vielmehr darauf, dass eine energieabhängige Lebensdauer des angeregten Zustands zu einer scheinbaren spektralen Verschiebung der Spektren führt [125, 134]. Wenn nämlich die Lebensdauer auf der hochenergetischen Seite des Spektrum kürzer ist wie die auf der niederenenergetischen Seite, würde das ebenfalls eine zeitabhängige Rotverschiebung des Spektrums zur Folge haben. Da die Bestimmung der Phosphoreszenzlebensdauer für unterschiedliche Energien (sprich Positionen im Spektrum) stets zum gleichen Ergebnis führte, konnte so gezeigt werden, dass es sich bei der spektralen Verschiebung tatsächlich um einen Solvatationseffekt handelt [125]. Damit sind die Phosphoreszenzlebensdauer und Emissionsenergie im Allgemeinen unkorrelierte Größen. Durch die Anwesenheit schwerer Atome (wie beispielsweise Brom) kann allerdings eine solche Korrelation hergestellt werden, was zu unerwünschten Effekten bei Solvatationsmessungen führt und daher vermieden werden sollte [38, 125].

Darauf aufbauend wurde die gemessene Solvatationsdynamik in verschiedenen Lösungsmitteln mit der Reorientierung der Lösungsmittelmoleküle (α -Prozess) in Verbindung gebracht. Begründet wurde dies damit, dass die gemessene Solvatationsdynamik für alle untersuchten Lösungsmittel im gleichen Zeit- und Temperaturbereich wie der α -Prozess beobachtet wurde, die Solvatations-Antwortfunktion zeitlich gestreckt-exponentiell abfällt, was ebenso für den α -Prozess im unterkühlten Zustand typisch ist [45, 46] und zudem eine zum α -Prozess passende Aktivierungsenergie gefunden wurde [109]. Bei einer späteren Untersuchung in D-Sorbitol konnte mittels der TSD zusätzlich zu dem α -Prozess auch ein β -Prozess detektiert werden [135].

Um tiefere Einblicke in die Charakteristik der TSD-Standardsonden zu erhalten, wurde die gesamte spektrale Verschiebung $\Delta \nu$ der jeweiligen TSD-Sonde in unterschiedlich polaren Lösungsmitteln gemessen. Der Vergleich von $\Delta \nu$ mit dem mikroskopischen Polaritätsparameter E_T^N , in den alle Wechselwirkungen auf molekularer Ebene zwischen dem Lösungsmittel und dem sogenannten Reichardt-Farbstoff (als Referenzfarbstoff mit solvatochromer Eigenschaft) eingehen [107], lieferte für die polare TSD-Sonde Quinoxalin einen proportionalen Zusammenhang. Die unpolare TSD-Sonde Naphthalin zeigte hingegen für alle Lösungsmittel unabhängig von ihrer Polarität eine konstante gesamte spektrale Verschiebung [124]. Aus diesen empirisch gefundenen Zusammenhängen wurde letztendlich die Schlussfolgerung gezogen, dass mit der unpolaren TSD-Sonde Naphthalin die mechanische Solvatation zugänglich ist, während mit der polaren TSD-Sonde Quinoxalin hauptsächlich die dipolare Solvatation gemessen wird [124]. Dabei ist zu beachten, dass prinzipiell auch mit dem polaren Farbstoff Quinoxalin die mechanischen Solvatation anteilig gemessen wird. Während dieser Anteil in polaren Lösungsmitteln klein ist, steigt er mit abnehmender (mikroskopischer) Polarität der untersuchten Flüssigkeit an [124].

In weiteren Untersuchungen wurde stellvertretend für polare van-der-Waals-Flüssigkeiten in 2-Methyltetrahydrofuran (2-MTHF) – dem mit der TSD am ausgiebigsten untersuchten Lösungsmittel – gezeigt, dass die gemessene Solvatationsdynamik in erster Näherung unabhängig vom verwendeten Farbstoffmolekül ist [105, 109]. Anders ausgedrückt unterscheiden sich in 2-MTHF dipolare und mechanische Solvatation nicht voneinander, ganz im Gegensatz zum wasserstoffbrückenbildenden Monohydroxyalkohol 1-Propanol, in dem die mechanische Solvatation um einen Faktor von ~ 25 schneller ist als die dipolare Solvatation [124]. Dies wird darauf zurückgeführt, dass sich in der mechanischen Solvatation im Wesentlichen die Signatur des α -Prozesses widerspiegelt, während die dipolare Solvatation hauptsächlich von dem in 1-Propanol auftretenden Debye-Prozess dominiert wird. Da dieser Debye-Prozess allerdings mit der Reorientierung transienter Ketten (mesoskopische Struktur) in Zusammenhang gebracht werden kann [62], erscheint es fraglich, ob der Debye-Prozess die lokale, dipolare Solvatation tatsächlich dominiert.

Dass aber letztendlich nicht nur die Lösungsmittelmoleküle reorientieren, sondern auch die Farbstoffmoleküle ist leicht vorstellbar. Daher stellt sich die Frage, auf welcher Zeitskala diese Reorientierung stattfindet und unter welchen Umständen die Reorientierung der Lösungsmittelmoleküle davon beeinflusst wird. Um diese Fragen beantworten zu können, muss die Reorientierung der Farbstoffmoleküle von der Reorientierung der Lösungsmittelmoleküle getrennt werden. Experimentell lässt sich dies unter Ausnutzung der Polarisierung des Lichtes realisieren. Strahlt man linear polarisiertes Licht in die Probe ein und misst das vom Farbstoff emittierte Licht unter dem magischen Polarisationswinkel von $54,74^\circ$ zur Polarisierung des eingestrahlten Lichtes, so erhält das detektierte Signal nur Informationen über die Reorientierung der Lösungsmittelmoleküle [105, 106]. Auf der anderen Seite lässt sich durch Messung in der emittierten Intensität in VH- und VV-Geometrie (vgl. Abschnitt 2.3.2) die optische Anisotropie und damit auch die Reorientierung der Farbstoffmoleküle bestimmen [105, 106]. Der Vergleich der auf diese Weise gemessenen Reorientierung von Farbstoff- und Lösungsmittelmolekülen für verschiedene Farbstoff/Lösungsmittel-Kombinationen hat gezeigt, dass die dynamische Trennung der jeweiligen Reorientierungsdynamik von dem Verhältnis des Molekulargewichte näherungsweise linear abhängt [105, 106]. Im konkreten Fall von Quinoxalin ($M_{\text{QX}} = 130,15 \text{ g/mol}$) in 2-MTHF ($M_{2\text{-MTHF}} = 86,13 \text{ g/mol}$) war die Reorientierung der Farbstoffmoleküle um einen Faktor von ~ 35 langsamer als die der Lösungsmittelmoleküle. Letztendlich wurde aus diesem Zusammenhang gefolgert, dass die Reorientierung der Lösungsmittelmoleküle in unmittelbarer Nähe eines größeren, viel langsamer reorientierenden Farbstoffmoleküls unbeeinflusst von diesem ist [105]. Aber auch wenn TSD-Sonde und Lösungsmittel ein etwa gleiches Molekulargewicht aufweisen und sich damit die Reorientierungsdynamik der Farbstoffmoleküle immer weiter der der Lösungsmittelmoleküle annähert, sind die beiden Reorientierungsprozesse noch um einen Faktor von ~ 10 verschieden [106].

Mit Hilfe dieser auf die Polarisierung des Lichtes sensitiven Solvationsexperimente konnte darüber hinaus auch festgestellt werden, dass die Lösungsmitteldynamik heterogen ist, sprich in den verschiedenen Subensembles (Domänen) des Gesamtensembles eine unterschiedlich schnelle Dynamik vorliegt [106, 136]. Auch aus nicht polarisationsabhängigen Solvationsexperimenten konnten Rückschlüsse über die Heterogenität der Lösungsmitteldynamik anhand der zeitabhängigen optischen Linienbreite gezogen werden. Da die mit der TSD gemessenen Phosphoreszenzspektren inhomogen verbreitert sind und daher durch Anpassung eines Gauß-Profiles an die Hochenergieflanke beschrieben werden (vgl. Abschnitt 2.4.2), ist mit TSD-Experimenten nicht nur die mittlere Emissionsenergie sondern zusätzlich auch die optische Linienbreite zugänglich, die proportional zur Standardabweichung der über das gesamte Ensemble gemittelten Emissionsenergie ist [48, 115, 136, 137]. Damit repräsentiert sie die Verteilung der von den einzelnen Farbstoffmolekülen in den verschiedenen Subensembles emittierten Energie. Im Grenzfall einer homogenen Lösungsmitteldynamik, sprich wenn jedes Subensemble die gleiche Dynamik aufweist, ist die Linienbreite zeitlich konstant. Im Falle einer heterogenen Lösungsmitteldynamik hingegen gibt es, im Vergleich zur mittleren Lösungsmitteldynamik, Subensembles die eine schnellere bzw. langsamere Dynamik aufweisen, sodass die Linienbreite zeitabhängig wird und ein Maximum bei etwa der Relaxationszeit des Gesamtensembles aufweist [48, 115, 136, 137]. Quantitativ wurde dabei ein Zusammenhang zwischen der Linienbreite und der Solvations-Antwortfunktion hergeleitet [115].

2.5.3 Verhältnis zu anderen Messmethoden

Da bisher aus den oben genannten Gründen hauptsächlich polare Farbstoffe als TSD-Sonden verwendet wurden, ist bislang vorwiegend deren Verhältnis zu anderen Messmethoden in der Literatur untersucht worden. Die so erzielten Erkenntnisse werden im Folgenden kurz vorgestellt.

Die Messmethode, die der TSD am ähnlichsten ist, ist die Fluoreszenz- bzw. Singulett-Solvatationsdynamik (SSD). Das Funktionsprinzip der beiden Messmethoden ist dabei im Wesentlichen gleich und beide Messmethoden haben Zugang zu lokalen Messgrößen (vgl. 2.4.1). Bei der SSD werden, im Unterschied zur TSD, Farbstoffe verwendet deren Fluoreszenzlebensdauer typischerweise im Bereich ps-ns liegt, wodurch mit dieser Methode Relaxationsprozesse bei oder nahe Raumtemperatur untersucht werden können [38, 101, 138]. Neben daraus resultierenden Unterschieden in der experimentellen Handhabung sowie im Anwendungsbereich, die an dieser Stelle nicht näher ausgeführt werden sollen, führen die im Vergleich zur TSD wesentlich höheren Temperaturen dazu, dass die Emissionsspektren homogen verbreitert sind und kaum vibronische Peakstrukturen erkennen lassen, sodass die Auswertung der inhomogenen Linienbreite erschwert bis unmöglich wird [38, 99, 101, 138]. Ein zusätzlicher Unterschied liegt in der Größe der Dipoländerung $\Delta\mu$ nach der optischen Anregung. Während bei der TSD $\Delta\mu_{\text{TSD}} \approx 1,3\text{ D}$ gilt, sind $\Delta\mu_{\text{SSD}} \approx 7,5\text{ D}$ typische Werte für die SSD [101, 109]. Durch diese höheren Werte trägt zum einen die erste Solvatationshülle der SSD $\sim (60 - 70)\%$ zur Gibbs-Energie bei, während es bei der TSD $\sim (80 - 90)\%$ sind [100, 110, 138], viel markanter ist aber zum anderen der Unterschied der gesamten spektralen Verschiebung, welcher in der SSD mit etwa $\Delta\nu \approx (1000 - 3000)\text{ cm}^{-1}$ um einen Faktor von ~ 10 größer ist als in der TSD [99, 101, 109, 124, 138]. Obgleich geringfügige Unterschiede zwischen beiden Methoden vorliegen, konnte gezeigt werden, dass sich die experimentell zugänglichen Zeitskalen beider Methoden gut ergänzen [126, 139].

Neben dem Vergleich zur Fluoreszenz-Solvatationsdynamik, ist im Falle polarer Farbstoffe ein Vergleich zur breitbandigen dielektrischen Spektroskopie (BDS) naheliegend, da die Änderung des Dipolmoments unter optischer Anregung zu einer Änderung des lokalen elektrischen Feldes um den Farbstoff führt und dadurch in erster Näherung ein dielektrisches Experiment durchgeführt wird. Da dem angeregten Zustand eine polarisationsinvariante Ladungsverteilung zu Grunde liegt, ist das TSD-Experiment (wie auch ein SSD-Experiment) in einer Kontinuumsnäherung mit einem dielektrischen Experiment im Grenzfall konstanter Ladung vergleichbar (vgl. hierzu Abschnitt 2.3.1), sprich zu dem auf diese Weise in der BDS gemessenen elektrischen Modul $M(t)$ [38, 44, 85, 138]. Im Gegensatz zum in der BDS extern an einen Plattenkondensator angelegten makroskopischen elektrischen Feld, ist das lokale elektrische Feld des molekularen Dipols allerdings inhomogen, wodurch prinzipiell auch Translationsbewegungen zur Solvatations-Antwortfunktion beitragen können [44, 85]. Durch die Lokalität des elektrischen Feldes ist zudem zu erwarten, dass die Molekülstruktur des Lösungsmittels eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielt und gegebenenfalls das Aufbrechen übergeordneter Strukturen in der ersten Solvatationshülle zusätzlich von Belang sein kann [85]. Aus diesen Gründen wird klar, warum eine Kontinuumsnäherung, welche unter Vernachlässigung der mikroskopischen Struktur des Lösungsmittels $C_{\text{Solv.}}(t) \approx M(t)$ vorhersagt, fehlschlagen muss. Dabei ist es unerheblich welche Relaxationszeitenverteilung dem Vergleich zu Grunde gelegt wird. Experimentell zeigte sich vielmehr, dass $C_{\text{Solv.}}(t) \approx \epsilon(t)$ gilt [25, 126, 128, 135]. Um diese Diskrepanz und damit die Unzulänglichkeiten einer Kontinuumsbeschreibung zu beheben, wurde ausgehend von Onsagers Vorstellung, dass die Dynamik weit entfernt vom Ladungsträger (hier dem Farbstoff) schneller ist ($\sim \tau_{\text{M}}$) als die in dessen nächster Nähe ($\sim \tau_{\text{e}}$) [138, 140, 141] die Theorie der dynamischen „Mean Spherical Approximation“ (d-MSA) entwickelt [130–133]. Obgleich diese Theorie

wesentlich mehr mikroskopische Größen berücksichtigt als die Kontinuumsnäherung, zeigte sich beim Vergleich mit experimentellen Daten dennoch Abweichungen [38, 101, 126–128, 141]. Erst wenn man die Solvations-Antwortfunktion $C_{\text{Solv.}}(t)$ zeitlich mit dem empirisch gefundenen Faktor von $(\epsilon_s/\epsilon_\infty)^{1/2}$ skaliert, beschreibt die d-MSA Vorhersage im Falle von 2-MTHF die Daten [38, 126]. Somit bleibt festzuhalten, dass die aktuellen theoretischen Modelle weiter verfeinert werden müssen, um die TSD-Daten auf Basis der dielektrischen Eigenschaften einer Probe beschreiben zu können. Der experimentelle Vergleich legt dabei bislang $C_{\text{Solv.}}(t) \approx \epsilon(t)$ nahe, weshalb man die TSD (bei Verwendung polarer TSD-Sonden) mitunter auch als lokale Variante der dielektrischen Spektroskopie bezeichnet [38, 44].

Im Falle unpolarer TSD-Sonden ist die Datenlage dagegen rar. Im Rahmen einer TSD-Untersuchung an 1-Propanol wurde lediglich der Begriff „mechanische Solvation“ in Analogie zu Erkenntnissen aus der Fluoreszenz-Solvationsdynamik eingeführt [124]. Anhand dieser SSD-Erkenntnisse, sowie darin enthaltenen theoretischen Überlegungen [111, 142–145], liegt die Vermutung nahe, dass auch in der TSD Messungen mit unpolaren TSD-Sonden mit dem Schermodul $G(t)$ in Verbindung gebracht werden können. Ein Vergleich des makroskopischen Schermoduls mit TSD-Daten, die mit unpolaren TSD-Sonden aufgenommen wurden, wurde bislang aber noch nicht durchgeführt. Dies liegt mitunter auch daran, dass die Messung des makroskopischen Schermoduls in dem Temperaturbereich, in dem bislang der unpolare Farbstoff Naphthalin zum Einsatz kam (um 100 K [109, 124]), experimentell anspruchsvoll sind.

2.5.4 Bisherige Anwendungsbereiche

Neben den grundlegenden methodischen Erkenntnissen, die mit der TSD-Methode gewonnen werden konnten, fand die Messtechnik auch Anwendung bei Untersuchungen im Confinement. Bei derartigen Untersuchungen unter geometrischen Einschränkungen, wie z.B. in Porensystemen (hartes Confinement) [20, 39, 146–148], Mikroemulsionen (weiches Confinement) [149] oder binären Mischsystemen mit zeitlich stark separierter Relaxationsdynamik, wie beispielsweise bei Polymeren (intrinsisches Confinement) [150], kann die lokale TSD-Messtechnik voll ausgenutzt werden. Der besondere Vorteil der Messmethode entsteht dabei dadurch, dass man aufgrund Hydrophilität, Polarität oder selektiver Löslichkeit weiß, wo sich die TSD-Sonde in der untersuchten Probe mit großer Wahrscheinlichkeit aufhält und beim harten Confinement zudem im Vergleich zur BDS keine störenden Maxwell-Wagner-Polarisationseffekte auftreten [146–149].

So konnte beispielsweise in Porensystemen, welche mit dem Lösungsmittel 2-MTHF befüllt waren, mit Hilfe des Farbstoffs Quinoxalin festgestellt werden, dass die Beschaffung der Porenwand einen maßgeblichen Einfluss auf die gemessene Dynamik hat. Im Falle von silanisierten Poren, sprich wenn die Porenwand mit unpolaren Gruppen versehen wurde, konnte für verschiedene Porendurchmesser im Bereich (2,5-7,5) nm im Wesentlichen die gleiche Dynamik wie im Bulk gemessen werden [148]. Ist im Gegensatz dazu aber die Porenwand mit den ursprünglichen Silanol-Gruppen (SiOH) versehen, so wurden vom Porendurchmesser abhängige Effekte sichtbar, die auf eine Wechselwirkung (Kooperativität) zwischen 2-MTHF Molekülen mit der Porenwand zurückgeführt werden konnten und zu einer Verlangsamung der dortigen (Grenzschicht-) Dynamik führten [146, 147]. Da in 2-MTHF somit keine Confinementeffekte im eigentlichen Sinn gefunden werden konnten, wie z.B. Oberflächeneffekte [19, 21], wurde dazu übergegangen unpolare Lösungsmittel mit Hilfe von Quinoxalin zu untersuchen. Der Vorteil bestand dabei darin, dass sich der polare Farbstoff im Falle von mit Silanol-Gruppen besetzten Porenwänden, aufgrund von Polaritätsgründen, mit hoher Wahrscheinlichkeit unmittelbarer Nähe der Porenwand aufhielt und somit auf die dortige Dynamik sensitiv war. Auf diese Weise konnte in mit 3-Methylpentan gefüllten Poren ei-

ne Verlangsamung der Dynamik (im Vergleich zum Bulk, aber auch zur Porenmitte) in der Grenzschicht zur Porenwand festgestellt werden [39, 148]. Bei der Untersuchung weiterer Substanzen fanden sich ähnliche Ergebnisse, die auf Oberflächenbenetzungseffekte zurückgeführt werden konnten [20].

Unter Ausnutzung der selektiven Löslichkeit des Farbstoffes Quinoxalin, konnten lokale Erkenntnisse über eine Mikroemulsion gewonnen werden [149]. Quinoxalin wurde dazu im polaren Teil (Glycerin) der Mikroemulsion gelöst. Auch wenn in diesem Fall, aufgrund der hohen Glasübergangstemperatur von Glycerin und damit einhergehender Verbreiterung der Phosphoreszenzspektren, keine zeitabhängigen Solvations-Antwortfunktionen aufgenommen werden konnten, zeigte die TSD-Methode, dass der aus Glycerin bestehende Kern der Mikroemulsion im unterkühlten Bereich keine Dynamik aufwies. In Kombination mit weiteren Messmethoden (BDS, sowie verschiedenen NMR-Methoden) konnte dadurch gezeigt werden, dass sich die gemessene Dynamik der Mikroemulsionströpfchen auf die Reorientierung der ganzen Tröpfchen in der flüssigeren Matrix zurückführen lässt [149].

Wie intrinsisches Confinement wirken kann, zeigte eine TSD-Untersuchung mit Quinoxalin an Propylen-carbonat(PC)-Polymer(PMMA)-Mischsystemen. Mit steigender Polymerkonzentration konnte eine Verlangsamung der Dynamik, sowie eine breitere Verteilung der Relaxationszeiten gemessen werden [150]. Da die TSD-Methode aufgrund ihrer Lokalität nur auf die Reorientierung der PC-Moleküle sensitiv ist, lässt sich diese Beobachtung damit erklären, dass die Dynamik der PC-Moleküle in unmittelbarer Nähe der Polymerketten eingeschränkt ist (intrinsisches Confinement), was zur Folge hat, dass die PC-Moleküle dort langsamer reorientieren. Mit steigender Polymerkonzentration vergrößert sich der Anteil dieser eingeschränkt reorientierenden PC-Moleküle, was sich letztendlich in der über das Gesamtensemble gemittelten (und gemessenen) Dynamik widerspiegelt, die dadurch langsamer und heterogener wird.

Zusätzlich zu Untersuchungen im Confinement wurden mit Hilfe der TSD ionische Flüssigkeiten vermessen [139, 151, 152]. Bei ionischen Flüssigkeiten handelt es sich um geschmolzene Salze, die zu gleichen Teilen aus organischen Kationen und Anionen bestehen und eine Reihe interessanter Eigenschaften (u.a. vernachlässigbarer Dampfdruck, hohe Leitfähigkeit und chemische Stabilität) aufweisen, wodurch sie für verschiedene Anwendung attraktiv und damit Gegenstand aktueller Forschung sind [91, 153–157]. Die TSD-Untersuchungen konnten trotz der vorhandenen Ladungsträger durchgeführt werden, was zunächst darauf hindeutet, dass keine, über die dipolare Wechselwirkung hinausgehende, (störende) Wechselwirkung zwischen der verwendeten TSD-Sonde Quinoxalin und den Ionen vorlag, sondern die Solvation ähnlich wie bei den zuvor untersuchten polaren molekularen Flüssigkeiten abläuft [139, 151, 152]. Allerdings wiesen die mit der TSD und BDS gemessenen Relaxationszeiten eine leicht verschiedene Temperaturabhängigkeit auf, was nicht gänzlich geklärt werden konnte.

Kapitel 3

Experimentelles

In diesem Kapitel werden die experimentellen Details, die den später gezeigten Daten zugrunde liegen erläutert. Dazu werden zunächst die Messaufbauten vorgestellt, mit denen die Solvations- und Transmissionsmessungen aufgenommen wurden. Anschließend wird die Temperaturkalibration und die Probenpräparation kurz erläutert, ehe auf die konkreten Messeinstellungen zur Messdatenaufnahme eingegangen wird. Im letzten Abschnitt finden sich dann die Auswertedetails der so aufgenommenen Messdaten.

3.1 Experimenteller Aufbau

3.1.1 TSD Aufbau

Der gesamte TSD Aufbau lässt sich in die drei Hauptbestandteile *Lasersystem*, *Kühleinheit* und *Datenaufnahme* unterteilen. Die Grundlage bildet dabei der Aufbau, der im Rahmen der Doktorarbeit von Vincenzo Talluto vorgestellt wurde [102]. Durch die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Optimierungen und Erweiterungen, konnte der Gesamtaufbau noch besser an die experimentellen Herausforderungen angepasst werden. Dadurch ist man nun in der Lage, die bisher verwendeten TSD-Sonden über einen größeren Zeitbereich untersuchen zu können und hat darüber hinausgehend auch die Möglichkeit neue TSD-Sonden ausfindig zu machen.

Das *Lasersystem* ist so konzipiert, dass es einerseits TSD-Sonden direkt anregen kann, aber andererseits auch für Zwei-Photonen-Anregung genutzt werden kann [102, 119]. Auch wenn Experimente zur Zwei-Photonen-Anregung mit den verwendeten Farbstoffen nicht zum gewünschten Erfolg führten, stellt das Lasersystem mittlerweile drei verschiedene Anregungswellenlängen – 355 nm, 320 nm und 266 nm – für Farbstoffe zur Verfügung und könnte im Bedarfsfall noch um die Wellenlänge 313 nm⁶ erweitert werden (vgl. Abb. 3.1, links) [119]. Diese Flexibilität macht es möglich für jeden Farbstoff die ideale Anregungswellenlänge zu finden. Ausgangspunkt für die Erzeugung der drei genannten Wellenlängen ist ein Blitzlampen-gepumpter Neodym:YAG-Laser⁷, dessen Repetitionsrate 10 Hz beträgt. Die Repetitionsrate der ausgegebenen Pulse kann allerdings über die softwareseitige Steuerung des Lasershutters (pulse divider) bis auf 0,01 Hz reduziert werden. Die gesamte Steuerung des Lasers erfolgt dabei über die mitgelieferte Software⁸. Neben 1064 nm stellt dieser gepulste Laser auch die frequenzverdoppelte Strahlung bei 532 nm und die frequenzverdreifachte Strahlung bei 355 nm in linearer Polarisation bereit. Die Pulslänge beträgt dabei ~ 8 ns, der Strahldurchmesser etwa 6 mm und als Pulsenergie können bei entsprechender

⁶ Durch Frequenzverdreifachung von 940 nm.

⁷ Spitlight 600 der Firma Innolas Laser GmbH

⁸ Spitlight GUI 1.7 Build 450

Blitzlampenspannung mehrere 100 mJ⁹ ausgegeben und von einem Pyrodetektor¹⁰ detektiert werden. Während die Wellenlänge von 1064 nm für TSD-Experimente derzeit nicht benötigt und deswegen über zwei dichroitische Spiegel (DM) herausgefiltert werden, können die 355 nm, nach entsprechender externer Abschwächung mit Hilfe einer $\lambda/2$ -Platte sowie einen polarisierenden Strahlteilerwürfel (PBS), zur Farbstoffanregung verwendet werden. Die Wellenlänge 532 nm kann genutzt werden, um mit einer weiteren, extern mittels β -Bariumborats (BBO) vorgenommenen, Frequenzverdoppelung (SHG) 266 nm zu erzeugen. Aufgrund der Strahlformung durch das Linsenteleskop (2:1) und der Dimensionen des BBO-Kristalls¹¹ reduziert sich der Strahldurchmesser der 266 nm auf ~ 3 mm. Weiterhin dienen die 532 nm als beidseitige Pumpwellenlänge eines regenerativen Titan:Saphir-Verstärkers mit dessen Hilfe 320 nm erzeugt werden können. Dazu wird ein kontinuierlich emittierender (cw) 960 nm Diodenlaser mit externem Resonator (ECDL) über einen Brewster-Polarisator (B-PBS) als Seedstrahlung in den regenerativen Verstärker eingekoppelt. Bei Eintreffen des Pumpimpulses und damit einhergehender Besetzungsinversion im Titan:Saphir-Kristall erfolgt eine Güteschaltung (Q-Switching) des Resonators mittels Schaltung der Pockelszelle¹² (PZ), sodass ein Teil der Seedstrahlung im Resonator gefangen wird. Die Pockelszelle fungiert dabei als schaltbare $\lambda/2$ -Platte. Der so entstandene Seedpuls wird auf diese Weise während mehrerer Resonatorumläufe im Kristall verstärkt. Die Auskopplung dieses verstärkten Pulses erfolgt über eine erneute Schaltung der Pockelszelle und damit einhergehender Verringerung der Resonatorgüte (Cavity-Dumping). Außerhalb des regenerativen Verstärkers können aus den so erzeugten und verstärkten 960 nm Pulsen mittels Frequenzverdreifung¹³ (THG) 320 nm Pulse erzeugt werden. Im Langzeitmittel können so Pulsenergien von $(0,73 \pm 0,24)$ mJ erzielt werden. Weitere Details zu dieser 320 nm Erzeugung und speziell zum regenerativen Titan:Saphir-Verstärker können der Doktorarbeit von Vincenzo Talluto [102], sowie einer daraus hervorgegangenen Veröffentlichung [158], entnommen werden.

Das Herzstück der *Kühleinheit* besteht aus dem, über entspiegelte Ein- und Austrittsfenster, optisch zugänglichen Kontaktgas-Kryostaten¹⁴ (vgl. Abb. 3.1, rechts). Im Wärmetauscher des Kryostaten befindet sich die zu untersuchende Probe in einer Quarzglasküvette¹⁵, die wiederum in den frei aufgehängten Probenhalter eingebaut ist. Der Wärmetauscher selbst ist zudem mit dem Kontaktgas Helium befüllt. Durch mehrmaliges Spülen mit dem Kontaktgas wird dabei die Kondensation von u.a. Wasserdampf an den Kryostatfenstern verhindert. Die Kühlung des Wärmetauschers erfolgt mit flüssigem Stickstoff, der durch eine Membranpumpe¹⁶ aus einer Stickstoffkanne über einen Heber zu diesem angesaugt wird. Ein konstanter Stickstofffluss wird dabei über ein eingebautes Nadelventil gewährleistet. Zudem wird über einen Turbopumpstand¹⁷ ein Isolationsvakuum bereitgestellt ($< 1 \cdot 10^{-6}$ mbar), sodass mit einer gefüllten 120 l Stickstoffkanne bis zu 3 Wochen gemessen werden kann. Die Temperatur im Wärmetauscher wird über eine Heizpatrone, sowie einen Temperatursensor¹⁸, welche beide an der Wand des Wärmetauschers angebracht sind, mit Hilfe eines Temperaturreglers¹⁹ (mittels PID Regelung) stabilisiert. Ein weiterer

⁹ Bei 1064 nm etwa 780 mJ, bei 532 nm etwa 520 mJ und 355 nm etwa 210 mJ

¹⁰ QE25SP-H-MB-D0 der Firma Gentec-electro-optics Inc.

¹¹ (6x6x10) mm

¹² Modell 5046E der Firma Lasermetrics, Inc.

¹³ Es handelt sich dabei um eine Frequenzverdopplung mit anschließender Summenfrequenzmischung [102].

¹⁴ Konti-Kryostat Spekto 4 der Firma CryoVac GmbH & Co. KG

¹⁵ Spezialanfertigung der Firma Hellma Optik GmbH Jena, Schichtdicke 10x10 mm, Probenvolumen $\sim 3,5$ ml, zugänglicher Wellenlängenbereich (200 – 2500) nm

¹⁶ Derzeit: MPC 601E der Firma Gardner Denver Thomas GmbH

¹⁷ HiCube 80 Classic der Firma Pfeiffer Vacuum GmbH

¹⁸ Typ DT-670-A-CU

¹⁹ Modell 336 der Firma Lake Shore Cryotronics Inc.

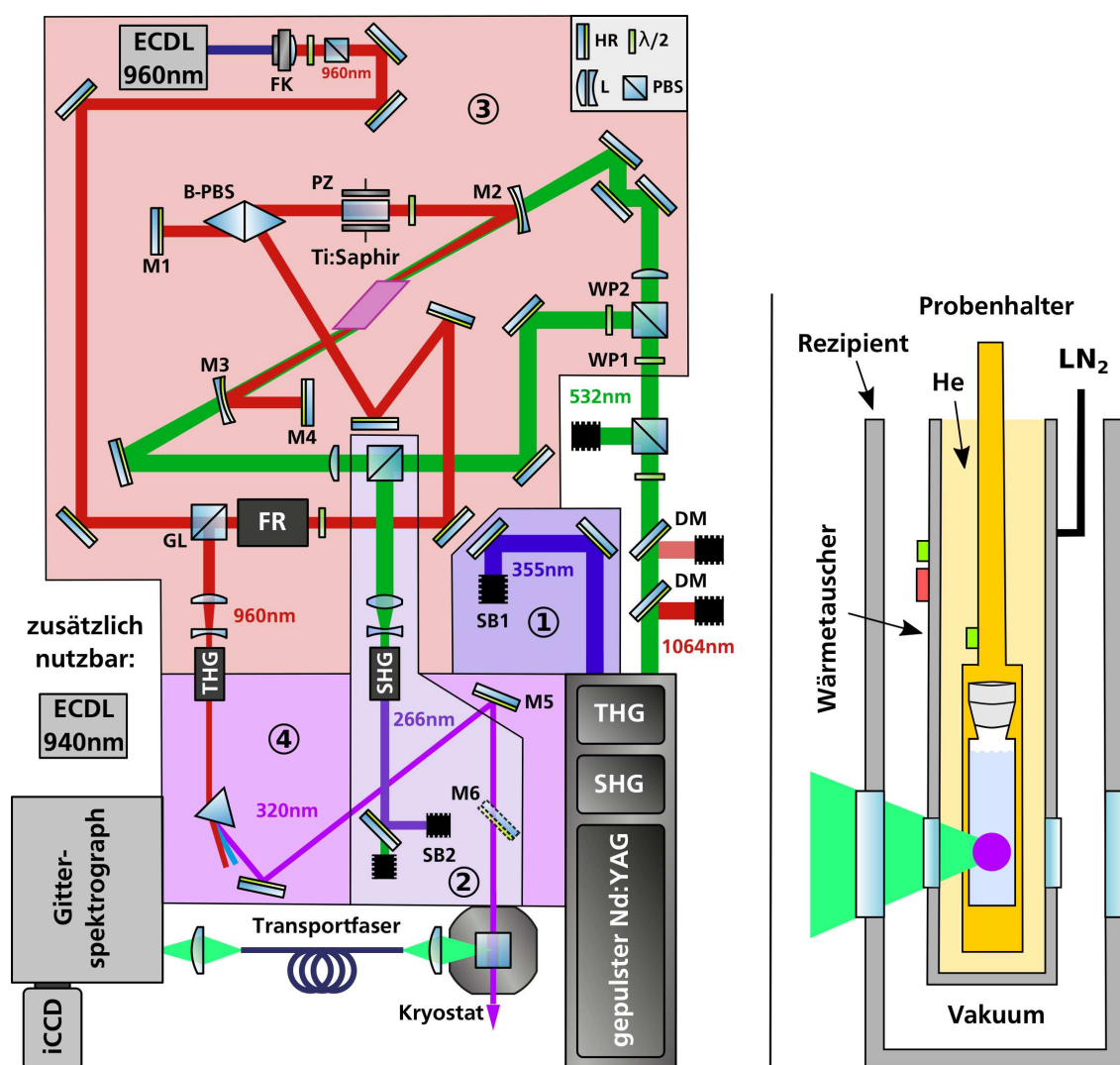


Abb. 3.1: Links: Schematischer TSD-Messaufbau inklusive des aktuell verwendeten Lasersystems. Letzteres unterteilt sich in die direkt vom Nd:YAG Laser ausgegebene Anregungswellenlänge 355 nm ①, die durch Frequenzverdopplung extern erzeugbare Wellenlänge 266 nm ②, den regenerativen Titan:Saphir Verstärker zur Erzeugung und Verstärkung von 960 nm Pulsen ③, sowie deren Frequenzverdreifung zu 320 nm ④. Durch klappbare Spiegel (M5, M6) und Strahlblocker (SB1, SB2), sowie einer entsprechenden Einstellung der $\lambda/2$ -Platten (WP1, WP2), lässt sich die gewünschte Wellenlänge zum Kryostaten führen. SHG: Frequenzverdopplung, THG: Frequenzverdreifung, HR: Umlenkspiegel, DM: Dichroitischer Spiegel, $\lambda/2$: Halbwellenplatte, PBS: polarisierender Strahlteiler, L: Linse, FK: Faserkoppler, GL: Glan-Laser-Polarisator, FR: Faraday-Rotator, B-PBS: Brewster-Polarisator, M1-M4: Resonatorspiegel, PZ: Pockelszelle, Ti:Saphir: Titan:Saphir-Kristall.

Rechts: Schematische Darstellung des Kontaktgas-Kryostaten. Die im Probenhalter eingebaute Probe befindet sich im Wärmetauscher des Kryostaten, der mit dem Kontaktgas Helium (He) befüllt ist. Er wird mit flüssigen Stickstoff (LN₂) gekühlt und ist von einem Hochvakuum umgeben, wodurch er thermisch vom Rezipienten isoliert wird. Die Temperaturregelung erfolgt über eine Heizpatrone (rot) sowie zwei Temperatursensoren (grün).

Temperatursensor²⁰ befindet sich am Probenhalter und misst die für TSD-Messungen relevante Temperatur. Diese hat sich nach der Einschwingzeit von typischerweise $\sim (0,5 - 1)$ h equilibriert. In einem eigens dafür geschriebenen *Labview*²¹-Programm lassen sich alle für die Temperaturregelung relevanten Parameter einstellen und beobachten.

Zur *Datenaufnahme*, dem dritten Hauptbestandteil des TSD-Aufbaus, zählen eine Transportfaser inklusive Einkoppeloptik, ein Gitter-Spektrograph und eine iCCD Zeilenkamera. Zunächst wird das abgestrahlte Emissionsspektrum der Probe unter einem Winkel von 90° zum eingestrahlten Laserpuls über eine Sammellinse der Brennweite 20 mm in die mit Flüssigkeit gefüllte Transportfaser²² eingekoppelt und direkt zum Eintrittspalt des Czerny-Turner-Gitter-Spektrographen²³ geleitet. Die Größe des Eintrittsspalts lässt sich dabei im Bereich $(10-2500) \mu\text{m}$ frei einstellen. Der Spektrograph an sich ist mit drei verschiedenen, einzeln auswählbaren Gittern ausgerüstet, deren Gitterkonstanten 150 Linien/mm, 600 Linien/mm und 1800 Linien/mm betragen. Nachdem das Licht im Spektrographen spektral zerlegt wurde, wird es von der iCCD Zeilenkamera²⁴ detektiert. Effektiv besteht ihre aktive Chipregion aus 1330×512 Pixeln²⁵ der Größe $13,5 \mu\text{m}$, wodurch sich ein effektiver Bandpass für die drei Gitter von 236,4 nm, 59,7 nm bzw. 18,8 nm ergibt. Weiterhin verfügt die Kamera über einen integrierten digitalen Delay-Generator und kann intern, wie auch extern ausgelöst (getriggert) werden. Sie ist im Wellenlängenbereich (180-850) nm sensitiv und kann zudem minimale Belichtungszeiten von < 5 ns detektieren. Die Steuerung der Kamera und des Spektrographen erfolgt über die mitgelieferte Software²⁶, wobei die Messdatenaufnahme mit Hilfe von Skriptdateien²⁷ automatisiert werden kann.

3.1.2 Absorptionsaufbau

Die zur Bestimmung von Absorptionskoeffizienten notwendigen Transmissionsmessungen wurden mit derselben Aufnahmeoptik, bestehend aus Gitterspektrograph und Kamera, wie die TSD Messungen detektiert. Dafür muss nur an den Eintrittspalt des Spektrographen eine speziell konstruierte Probenhalterung angebracht werden. Diese Halterung hat Platz für optische Filter, sowie die rechteckige Quarzglasküvette²⁸, in der sich die zu untersuchende Probe befindet. Als Lichtquelle dient eine Deuterium-Halogenlampe²⁹, deren Licht über eine Glasfaser³⁰ an ebendiese Probenhalterung geleitet wird.

²⁰ gleicher Typ

²¹ Software der Firma National Instruments

²² Liquid Light Guide, Modell 77566 der Firma Newport Spectra-Physics GmbH

²³ Shamrock 500i der Firma Andor Technology Ltd.

²⁴ iStar 340T 18F-03 der Firma Andor Technology Ltd.

²⁵ Der iCCD Chip selbst hat zwar eine Größe von 2048×512 Pixeln, ist aber durch die Apertur des Verstärkers der Kamera (18 mm) nur eingeschränkt nutzbar.

²⁶ Andor Solis

²⁷ in der Programmiersprache Andor-Basic

²⁸ Typ 21/Q/2 der Firma Starna GmbH, Schichtdicke: 2 mm

²⁹ DH-2000 der Firma Ocean Optics Inc.

³⁰ BF20HSMA01 der Firma Thorlabs Inc.

3.2 Temperaturkalibration

Um in der TSD aufgenommene Daten mit Daten anderer experimenteller Aufbauten (u.a. dielektrische Spektroskopie und Photonen-Korrelations-Spektroskopie) vergleichen zu können, ist es unerlässlich die Proben Temperaturen jeder einzelnen Messtechnik, in Abhängigkeit der eingestellten Parameter, so genau wie möglich zu kennen. Realisiert wurde dies durch eine Temperaturkalibration in allen Messtechniken auf den selben PT 100 A/10 Temperatursensor, wodurch letztendlich eine Temperaturgenauigkeit von $\leq 0,5$ K erzielt werden konnte. Die Temperatur wurde dabei in allen Aufbauten mit demselben Vierpunktmessgerät³¹ aufgenommen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Messungen für die TSD vorgenommen und mit den Datensätzen weiterer experimenteller Aufbauten zusammengeführt. In der TSD wurde dazu ein auf den PT 100 A/10 kalibrierter PT 100 Temperatursensor in eine mit 1-Propanol gefüllte Hellma-Küvette eingebaut und dessen Temperatur im Vergleich zu den fest im Aufbau integrierten Temperatursensoren (am Probenhalter und Wärmetauscher, vgl. Abb. 3.1, rechts) aufgenommen. Ziel war es dabei den im Kontaktgas befindlichen Sensor am Probenhalter auf den PT 100 Sensor in der Küvette zu kalibrieren³². Um jede Temperatur im Gleichgewicht zu messen, wurde dem Messsystem mindestens 1 h Zeit zum Erreichen des Temperaturgleichgewichts gegeben. Es wurden mehrere Temperaturkalibrationen durchgeführt, wobei die Positionierung des Sensors in der Küvette (mittig oder am Boden), sowie die horizontale Position des Probenspießes im Kryostat variiert wurden. Neben der erfolgreichen Kalibration an sich, konnten somit zusätzlich folgende Erkenntnisse erzielt werden: 1) In der Küvette herrscht überall die gleiche Temperatur. 2) Jede Änderung der horizontalen Position des Probenspießes macht eine erneute Kalibration zwingend erforderlich. Ursächlich hierfür ist die veränderte Lage, des am Probenspießes befestigten, Temperatursensors zur Heizpatrone.

3.3 Probenpräparation

Um die typische Farbstoff/Lösungsmittel-Konzentration von maximal $\chi_{\text{Farb.}} \approx 2 \cdot 10^{-4}$ mol/mol zu erzielen, wurde ein zweistufiges Mischungsverfahren angewendet. Dies hat den Vorteil, dass man das, für eine TSD Messung nötige, Probenvolumen ($\sim 2,5$ ml) präzise präparieren kann, ohne eine große Menge an Edukten verwenden zu müssen. Von den zumeist kristallinen Farbstoffen, sowie den flüssigen Lösungsmitteln wurde mit Hilfe einer Feinwaage³³ ($\Delta m = 0.01$ mg) die benötigte Menge gewogen, um eine Vormischung mit $\chi_{\text{Farb., V}} \approx 1 \cdot 10^{-2}$ mol/mol herstellen können. Dabei gilt:

$$\chi_{\text{Farb., V}} = \frac{m_{\text{Farb.}}}{m_{\text{Lsg., V}}} \cdot \frac{M_{\text{Lsg.}}}{M_{\text{Farb.}}}, \quad (3.1)$$

³¹ Modell 2002 der Firma Keithley Instruments

³² Eine Kalibration auf den Temperatursensor am Wärmetauscher ist nicht sinnvoll, da dieser Sensor in unmittelbarer Nähe zur Heizpatrone angebracht ist und somit von dieser beeinflusst wird. Was von Vorteil für die Temperaturregelung ist, aber nachteilig für die Kalibration, da die Heizleistung über den Stickstofffluss an den Füllstand der Stickstoffkanne gekoppelt ist.

³³ AB265-S der Firma Mettler Toledo

wobei $m_{\text{Farb.}}$ die Masse des Farbstoffs, $m_{\text{Lsg., V}}$ die Masse des Lösungsmittels, $M_{\text{Farb.}}$ die molare Masse des Farbstoffs und $M_{\text{Lsg.}}$ die molare Masse des Lösungsmittels bezeichnet. Ausgehend von dieser Vormischung wird die gewünschte Farbstoff/Lösungsmittel-Konzentration gemäß der folgenden Formel hergestellt:

$$\chi_{\text{Farb.}} = \frac{\omega_{\text{Farb., V}} \cdot m_{\text{V}}}{m_{\text{V}} \cdot (1 - \omega_{\text{Farb., V}}) + m_{\text{Lsg.}}} \cdot \frac{M_{\text{Lsg.}}}{M_{\text{Farb.}}}, \quad (3.2)$$

wobei $\omega_{\text{Farb., V}} = m_{\text{Farb.}} / (m_{\text{Farb.}} + m_{\text{Lsg., V}})$ den Massenbruch der Vormischung, m_{V} die aus der Vormischung entnommene Masse und $m_{\text{Lsg.}}$ die zur Verdünnung der Vormischung zusätzlich an Lösungsmittel hinzugegebene Masse bezeichnet. Sowohl Farbstoffe als auch Lösungsmittel wurden stets in der reinsten Form erworben, wobei Letzteren zusätzlich (sofern möglich) mit einem hydrophoben 200 nm Spritzenfilter³⁴ mögliche Kristallisationskeime in Form von Staub entzogen wurden. Die verwendeten Farbstoffe entstammen zudem jeweils aus nur einer Charge, um mögliche diesbezügliche Einflüsse zu eliminieren.

3.4 Messdatenaufnahme

3.4.1 Transmissionsmessungen

Transmissionsmessungen wurden im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich dazu verwendet, um den Absorptionskoeffizienten und damit die geeignete Anregungswellenlänge möglicher neuer TSD-Sonden herauszufinden. Dazu wurden die dafür infrage kommenden Farbstoffe im Lösungsmittel 2-MTHF untersucht, da in diesem typischerweise die weitere Charakterisierung derselben erfolgte. Die Farbstoffkonzentration bei diesen Messungen betrug in allen Fällen $\chi_{\text{Farb.}} = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/mol. Zusätzlich wurden vereinzelt auch Untersuchungen in reinen Flüssigkeiten durchgeführt, um deren Absorptionskoeffizienten zu bestimmen. Deren Kenntnis ist besonders bei Verwendung der Wellenlänge 266 nm hilfreich, da diese Wellenlänge nicht nur den Farbstoff, sondern auch das Lösungsmittel potentiell anregen kann.

Die Aufnahme aller, den Absorptionsspektren zugrunde liegenden, Transmissionsmessungen erfolgte mit dem 150 Linien/mm Gitter des Spektrographen bei Raumtemperatur. Mit Hilfe der, in der Spektrographensoftware integrierten, „Step and Glue“-Funktion³⁵ konnten sie über mehrere Bandbreiten des verwendeten Gitters automatisiert aufgenommen werden. Exemplarisch sind in Abbildung 3.2 die Emissionsspektren der verwendeten Deuterium-Halogenlampe im Bereich von (200-850) nm dargestellt. Da die von der Deuterium-Halogenlampe abgestrahlte Intensität mit zunehmender Messdauer ansteigend ist und dieser Effekt selbst nach mehrstündigem Warmlaufprozess nicht vollends verschwindet, wurde das Emissionsspektrum der Deuterium-Halogenlampe jeweils vor und nach den, für die Bestimmung der Absorptionskoeffizienten erforderlichen, Transmissionsmessungen aufgenommen. Zum Abschluss einer Messreihe wurde zudem die Untergrundzählrate detektiert. Bei allen Messungen wurden 15000 Einzelspektren mit je 10 μs akkumuliert, wobei die Aufnahmezeit³⁶ ~ 180 Hz betrug und der Eintrittsspalt des Spektrographen 20 μm geöffnet war.

³⁴ Rotilabo, PTFE der Firma Carl Roth GmbH & Co. KG

³⁵ Die „Step and Glue“-Funktion teilt den zu vermessenden Wellenlängenbereich gemäß der Bandbreite des Gitters und dem eingestellten Überlapp (hier 50 %) in Untermessbereiche ein. Daraus ergeben sich Gitterpositionen, die automatisch angefahren und vermessen werden. Über eine kubische Spline-Interpolation werden die Unterbereiche anschließend zusammengesetzt.

³⁶ Unter Verwendung der internen Triggerung.

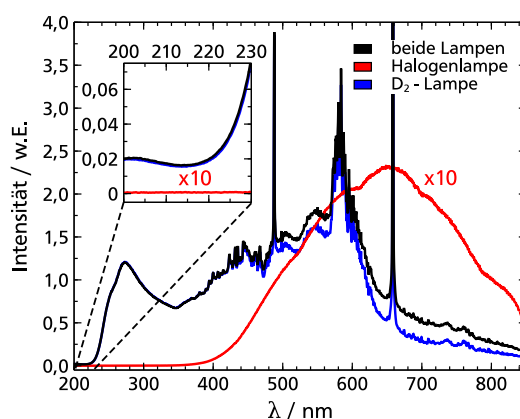


Abb. 3.2: Emissionsspektrum der Deuterium (D_2)-Halogenlampe. Aufgetragen ist die emittierte Intensität über der Wellenlänge λ . Das Spektrum der Halogenlampe (rot) ist zehnfach vergrößert dargestellt.

3.4.2 Solvations- und Lebensdauermessungen

Um Solvationsmessungen wie auch Lebensdauermessungen durchführen zu können, müssen einige grundsätzliche Einstellungen vorgenommen werden. Dabei handelt es sich um Einstellungen, die die *Kühleinheit*, das *Lasersystem* sowie die *Datenaufnahme* betreffen und, soweit nicht anders vermerkt, für alle Messungen im Rahmen dieser Arbeit gültig sind.

Da die TSD-Methode typischerweise in der Nähe des Glasübergangs misst, muss die zu untersuchende Probe zunächst gekühlt werden. Die Kühlrate beträgt dabei in der Regel 2 K/min, wobei sie nahe der Glasübergangstemperatur sowie darunter teilweise reduziert wird, um einem Reißen des Glases vorzubeugen. Der Stickstofffluss wird dabei während des gesamten Kühlprozesses (über das Nadelventil) konstant gehalten. Mit dem Kühlsystem sind auch höhere Kühlraten ohne Weiteres möglich, was bei Proben mit erhöhter Kristallisationswahrscheinlichkeit genutzt werden kann, um ebensolche Temperaturbereiche schneller zu überwinden. Im Anbetracht der Tatsache, dass TSD-Messungen häufig viele Stunden Messzeit in Anspruch nehmen, sollten diese Temperaturbereiche fernab der für die eigentlichen Untersuchungen interessanten Temperaturbereiche liegen, um zu verhindern, dass die Probe während einer Messung kristallisiert. Dank der optisch zugänglichen Probe sind (wachsende) Kristallite leicht mit bloßem Auge erkennbar. Während einer Messung selbst deutet hingegen eine untypische, ansteigende Signalintensität darauf hin. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass sowohl Kristallisation, wie auch ein Reißen der Probe im glasartigen Zustand dazu führen können, dass die Küvette Schaden nimmt. Weiterhin hat sich herausgestellt, dass einmalig kristallisierte Proben – selbst nach Aufheizen weit über den Schmelzpunkt und optimiertem Kühlvorgang – die starke Tendenz haben erneut (und schneller) zu kristallisieren. Zudem kann ein Einfluss auf die Dynamik nicht ausgeschlossen werden. Daher wurden kristallisierte Proben neu präpariert.

Der Ausgangspunkt für die optimalen Einstellungen des *Lasersystems* ist die verwendete TSD-Sonde. Von deren Absorptionscharakteristik sowie Lebensdauer hängen alle weiteren Einstellungen ab. Zunächst lässt sich anhand des Absorptionsspektrums eines Farbstoffs entscheiden, mit welcher der drei zur Verfügung stehenden Wellenlängen sich dieser optimal anregen lässt. Dabei ist darauf zu achten, dass die

Anregungswellenlänge möglichst langwellig ist, um zu verhindern, dass in einen höheren Zustand als gewünscht oder das Lösungsmittel selbst angeregt wird. Auf der anderen Seite muss der Absorptionskoeffizient aber auch ausreichend hoch sein, um den Farbstoff effektiv anregen zu können. Ein zu hoher Absorptionskoeffizient des Farbstoff geht allerdings mit einer geringeren Eindringtiefe des Laserpulses einher, was sich wiederum negativ – bedingt durch die geometrische Beschränkung der Kryostatfenster – auf die Intensität des letztendlich detektierten Phosphoreszenzsignals auswirkt. Im gewissen Rahmen kann dieser Effekt mit einer höheren Energie der Laserpulse (einhergehend mit erhöhter Ausbleichgefahr) oder einer geringeren Farbstoffkonzentration (was aber auch weniger emittierende Farbstoffmoleküle bedeutet) ausgeglichen werden.

Aufgrund obiger Überlegungen stellte sich bei den im Zuge dieser Arbeit untersuchten TSD-Sonden heraus, dass die optimale Anregungswellenlänge entweder 355 nm (Quinoxalin) oder 266 nm (z.B. Naphthalin) beträgt. Diese beiden Anregungswellenlängen haben gemein, dass das Lasersystem deutlich mehr als die für TSD-Experimente maximal benötigte 2 mJ Pulsenergie bereitstellen kann. Daher wird die Blitzlampenspannung des Nd:YAG-Laser auf ein für den stabilen Laserbetrieb notwendiges Minimum reduziert, wodurch die Energie der ausgegebenen Pulse verringert und zudem ein positiver Effekt auf die Lebensdauer der Blitzlampe erzielt wird. Über eine Kombination aus $\lambda/2$ -Platte, sowie einem polarisierenden Strahlteilerwürfel, wird anschließend die externe Abschwächung der Pulsenergie auf maximal 2 mJ vorgenommen. Auf diese Weise kann das Ausbleichen der Farbstoffmoleküle so hinausgezögert werden, dass durch die Datenaufnahme nicht mehr kompensierbare Einschränkungen erst nach etwa einer Woche Messzeit auftreten.

Die Phosphoreszenzlebensdauer $\tau_{\text{Farb.}}$ des Farbstoffs – der zweite wichtige Parameter zur optimalen Einstellung des Lasersystems – bestimmt die maximale Repetitionsrate f_{Laser} des Lasers, welche über die softwareseitige Steuerung des Lasershutters (pulse divider) eingestellt werden kann. Es gilt $f_{\text{Laser}} \leq 1/(3\tau_{\text{Farb.}})$, da sich nur so gewährleisten lässt, dass sich bereits $\geq 95\%$ der Farbstoffmoleküle wieder im Grundzustand befinden, ehe ein neuer Anregungspuls eintrifft. Bevor die Lebensdauer eines unbekannten Farbstoffs über eine Messung exakt bestimmt wird, lässt sie sich – und damit die für diese Messung notwendige Repetitionsrate – vorab anhand der Phosphoreszenzdauer bereits visuell grob abschätzen.

Sind die laserseitigen Einstellungen getroffen, kann mit der *Datenaufnahme* begonnen werden. Mit Hilfe des 150 Linien/mm Gitters lässt sich ein erster Eindruck über die Probe gewinnen. Dies geschieht unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g , da die Probe vom Standpunkt der TSD komplett unrelaxiert und somit die Wahrscheinlichkeit der strahlungslosen Abregung des Triplettzustands gering ist, wodurch die emittierte Phosphoreszenz dort die größte Intensität aufweist. Zudem ist der Einfluss von Temperatur- und Stoßverbreiterung auf das Phosphoreszenzspektrum unterhalb von T_g am geringsten und die Phosphoreszenzlebensdauer am längsten. Anhand des ersten Eindrucks lässt sich entscheiden, ob Solvatationsmessungen sinnvoll durchführbar sind, welches Gitter sich dafür am besten eignet und anhand welchen Peaks das Spektrum später analysiert werden soll (vgl. Abb. 3.3, links). Dabei muss man bedenken, dass die Spektren mit steigender Temperatur breiter werden (vgl. Abb. 3.3, rechts) und die Intensität abnimmt. Unabhängig davon muss beachtet werden, dass die Größe des Eintrittsspals des Spektrographen zusätzlichen Einfluss auf die Verbreiterung der Spektren haben kann³⁷.

³⁷ Im Zuge von Laborlichtuntersuchungen hat sich herausgestellt, dass dieser Einfluss bei Spalteinstellungen $> 150\ \mu\text{m}$ beim 150 Linien/mm Gitter und $> 400\ \mu\text{m}$ beim 600 Linien/mm Gitter zu Tage treten kann. Daher wurden größtenteils alle im Rahmen dieser Arbeit präsentierten Messungen mit kleineren Spaltöffnungen durchgeführt. Ausnahmen gab es nur bei Proben, bei denen sich der Spalteinfluss anhand durchgeführter Vergleichsmessungen als geringer herausstellte und bei solchen, die sich später aufgrund stark verschobener Spektren als ungeeignet erwiesen.

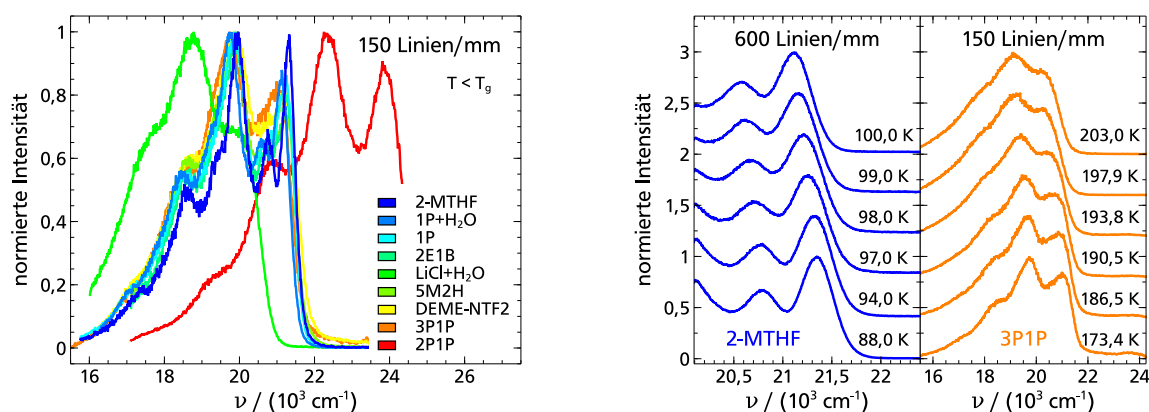


Abb. 3.3: Phosphoreszenzspektren der TSD-Sonde Quinoxalin in den Lösungsmitteln 2-Methyltetrahydrofuran (2-MTHF), einer 1-Propanol-Wasser-Mischung (1P+H₂O), 1-Propanol (1P), 2-Ethyl-1-Butanol (2E1B), einer Lithiumchlorid-Wasser-Mischung (LiCl+H₂O), 5-Methyl-2-Hexanol (5M2H), der ionischen Flüssigkeit DEME-NTF2, 3-Phenyl-1-Propanol (3P1P) und 2-Phenyl-1-Propanol (2P1P). Aufgetragen ist die normierte Intensität über der Wellenzahl $\nu = 1/\lambda$. Links: Mit dem 150 Linien/mm Gitter aufgenommene Spektren unterhalb der jeweiligen Glasübergangstemperaturen. Beginnend mit 2-MTHF sind die Lösungsmittel mit aufsteigender Temperatur angeordnet. Man erkennt, dass sowohl die spektrale Position wie auch die grundlegende Struktur der Emissionsspektren unabhängig vom Lösungsmittel ist. Abweichungen davon werden nur in Fällen, in denen weitere Wechselwirkungen zwischen Farbstoff und Lösungsmittel eine Rolle spielen (LiCl+H₂O und 2P1P) erkennbar. Rechts: Verbreiterung der Spektren in Abhängigkeit von der Temperatur (Messpunkt: 1 ms). Zur besseren Übersicht wurden die einzelnen Spektren vertikal verschoben. Während 2-MTHF nahezu keine Temperaturverbreiterung über den Messbereich aufweist, ist diese bei 3P1P deutlich erkennbar. Dies hat zur Folge, dass bei 3P1P der Einfluss der weiteren Peaks auf die Hochenergieflanke stetig zunimmt, was eine Analyse erschwert. Da der Einfluss auf das Maximum des Spektrums geringer ist, sollte es in diesem Fall für die Analyse genutzt werden.

Für Solvationsmessungen ist die Hochenergieflanke idealerweise über alle Temperaturen gut von weiteren Peaks getrennt, sodass es ausreicht die Spektren mit dem 600 Linien/mm aufzunehmen. Sollte das nicht möglich sein, bietet sich das Maximum des Spektrums zur weiteren Analyse an. Da dies aber beidseitig von anderen Peaks beeinflusst wird, sollte dann auf 150 Linien/mm Gitter zurückgegriffen werden, um so die Gesamtsituation besser einschätzen zu können. An Lebensdauermessungen sind die Anforderungen geringer, da im Zuge der Analyse das gemessene Spektrum integriert wird. Die Aufnahme des gesamten Spektrums (150 Linien/mm Gitter) führt dabei zu gleichen Ergebnissen wie die Aufnahme des hochenergetischen Teils des Spektrums (600 Linien/mm Gitter).

Nach der Wahl des geeigneten Gitters können die zeitaufgelösten Phosphoreszenzspektren aufgenommen werden. Dafür stehen mehrere Möglichkeiten (und damit Messprogramme) zur Verfügung, deren Wahl von den gewünschten Informationen abhängen. Alle haben allerdings gemein, dass der Laser mit Pulsausgabe den Zeitpunkt $t = 0$ festlegt und an die iCCD Kamera weitergibt (externe Triggerung). Ist man, wie im Falle von Lebensdauermessungen, an der zeitlichen Entwicklung der Phosphoreszenzintensität interessiert, so kann man einen einzelnen Anregungspuls zeitlich verfolgen. Dafür wird die Belichtungszeit Δt der Kamera für den ersten Messpunkt nach der Anregung durch den Laserpuls optimiert und

für alle folgenden Messpunkte festgehalten³⁸. Die, in der Software implementierte sogenannte “kinetische Serie”, erlaubt eine automatisierte Aufnahme dieser Messpunkte in äquidistanten Zeitabständen. Nachteilig an dieser Art der Messdatenaufnahme ist allerdings, dass aufgrund der zeitlich (exponentiell) abnehmenden Emissionsintensität, viele Akkumulationen³⁹ benötigt werden, um mehrere zeitliche Dekaden aufnehmen zu können. Alternativ kann man die zeitliche Auflösung $\Delta t/t$ je Dekade optimieren und jeden zeitlichen Messpunkt (typischer Weise fünf je Dekade) separat akkumulieren, was den Vorteil hat, dass man die abnehmende Emissionsintensität kompensieren und damit die gesamte Messdauer reduzieren kann. Diese Art der Messdatenaufnahme wird vorzugsweise für Solvatationsmessungen verwendet, wobei für die TSD-Sonde Quinoxalin $\Delta t/t \leq 5\%$, für die TSD-Sonde Naphthalin $\Delta t/t \leq 8\%$ und für neue TSD-Sonden $\Delta t/t \leq 10\%$ verwendet wurde.

Ist allerdings die Lebensdauer des verwendeten Farbstoffs in der Größenordnung von Sekunden – was nach $f_{\text{Laser}} \leq 1/(3\tau_{\text{Farb.}})$ zu geringen Repetitionsraten des Lasers führt – so wird auch dieses Verfahren der Messdatenaufnahme sehr zeitintensiv. In diesem Fall ist es zeitlich effektiver nur die erste Dekade nach diesem Verfahren aufzunehmen, während alle folgenden Dekaden durch die Verwendung der kinetischen Serie aufgenommen werden. Damit lässt sich mit einer Messung sowohl die Solvation wie auch die Phosphoreszenzlebensdauer bestimmen. Die Belichtungszeiten werden dabei anhand der zuvor genannten, farbstoffspezifischen Kriterien für Solvatationsmessungen eingestellt.

Um die Messdauer bei Solvatationsmessungen zusätzlich zu optimieren, wurde ausgenutzt, dass die Phosphoreszenzlebensdauer temperaturabhängig ist. Somit kann bei steigender Temperatur die Repetitionsrate erhöht und damit die Messdauer reduziert werden. Weiterhin wurde der, mit steigender Temperatur (erhöhte strahlungslose Abregung) und mit zunehmender Messdauer (Ausbleichen der Farbstoffmoleküle), abnehmenden Phosphoreszenzintensität insofern entgegengewirkt, dass nach Aufnahme der tiefsten Temperatur (zur Normierung) von der höchsten Temperatur (auch zur Normierung) zu tieferen Temperaturen gemessen wurde⁴⁰. Somit konnte die Messzeit zum einen weiter optimiert werden und zum anderen liegen nach zwei gemessenen Temperaturen alle für eine Normierung notwendigen Daten vor, was insofern sinnvoll ist, dass unabhängig vom weiteren Verlauf der Messung erste Erkenntnisse gesichert sind und mit jeder weiteren Temperatur neue hinzukommen. Würde hingegen von hohen zu tiefen Temperaturen gemessen werden (oder andersherum), so wäre die Normierung erst mit der letzten Messung abgeschlossen, was im Falle von Komplikationen dazwischen (bspw. Kristallisation der Probe, Blitzlampendefekt, Stromausfall, usw.) dazu führen würde, dass die gesamte Messreihe wiederholt werden müsste.

³⁸ Bei alleinigen Lebensdauermessungen ist diese für den ersten Messpunkt so gewählt, dass $\Delta t/t \leq 20\%$ gilt

³⁹ Die Anzahl der Akkumulationen richtet sich dabei nach der Zielgröße für gute Datenqualität. So gelten untergrundbereinigt $5 \cdot 10^5$ Counts bei Lebensdauer- und $1,5 \cdot 10^6$ Counts bei Solvatationsmessungen als Mindestmaß für Analysen und Auswertungen.

⁴⁰ Da bei Lebensdauermessungen keine Normierung nötig ist, wurden diese in einer separaten Messung von hohen zu tiefen Temperaturen gemessen. Alternativ wurden die Messungen auch in den Ablauf der Solvatationsmessung integriert, d.h. direkt vor/nach einer Solvatationsmessung bei der entsprechenden Temperatur gemessen.

3.5 Messdatenauswertung

3.5.1 Transmissionsmessungen

Um die Absorptionsspektren zu bestimmen, wurden zunächst die Transmissionsspektren untergrundbereinigt, sowie der Einfluss der zunehmenden, abgestrahlten Intensität der Deuterium-Halogenlampe herausgerechnet und in die Unsicherheitsbetrachtung miteinbezogen. Gemäß dem Lambert-Beer'schen Absorptionsgesetz lassen sich Absorptionsspektren wie folgt berechnen [116]:

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{\Delta z} \cdot \ln \left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right), \quad (3.3)$$

wobei mit $\alpha(\lambda)$ der wellenlängenabhängige Absorptionskoeffizient, mit Δz die durchdrungene Wegstrecke – sprich die Schichtdicke (2 mm) der Küvette – und mit $I_0(\lambda)/I(\lambda)$ das Verhältnis zwischen einfallender und transmittierter, wellenlängenabhängiger (Licht)Intensität bezeichnet wird. Um den Absorptionskoeffizient einer potentiellen neuen TSD-Sonde zu bestimmen, wird das Transmissionsspektrum des Lösungsmittels ins Verhältnis zum Transmissionsspektrum der Farbstoff/Lösungsmittel-Mischung gesetzt. Analog wird das Transmissionsspektrum der leeren Küvette ins Verhältnis zum Transmissionsspektrum der mit Lösungsmittel gefüllten Küvette gesetzt, um den Absorptionskoeffizient des Lösungsmittels bestimmen zu können. Beispielhaft sind in Abbildung 3.4 einige so bestimmte Absorptionskoeffizienten im Wellenlängenbereich (200 – 850) nm gezeigt. Man erkennt, dass die Lösungsmittel im Vergleich zur TSD-Sonde Naphthalin nur eine geringe Absorption, im mit dem TSD-Lasersystem zugänglichen Bereich, aufweisen. Dort im UV-Bereich < 400 nm zeigt sich dabei die eigentliche Absorptionscharakteristik der untersuchten Substanzen. Durch den Einsatz verschiedener optischer Filter konnte der Anstieg des Absorptionskoeffizienten im Bereich (450 – 650) nm dagegen auf die Absorption aus dem angeregten Zustand zurückgeführt werden. Verantwortlich für das Auftreten dieser angeregten Absorption dürfte im vorliegenden Fall die kontinuierliche Belichtung der Probe sein, die zu einer Sättigung des angeregten Zustands und somit zu einer höheren Absorptionswahrscheinlichkeit aus demselben führt. Für TSD-Experimente, bei denen die Anregung ja gepulst stattfindet und somit die wesentliche Voraussetzung für angeregte Absorption fehlt, bleibt diese Erkenntnis hingegen folgenlos. Deshalb werden alle weiteren Absorptionsspektren nur im, für die TSD interessanten, UV-Bereich gezeigt.

3.5.2 Lebensdauermessungen

Die zeitaufgelösten Phosphoreszenzspektren zur Lebensdauerbestimmung des Farbstoffs werden zunächst von der Dunkelzählrate befreit. Letztere wird über die ungenutzten Pixel des Kamerachips bestimmt. Vorgenommen wird dies in einem eigens dafür geschriebenen *Labview*-Programm, mit dem anschließend auch die zeitaufgelösten Spektren integriert werden. Aus den so erzielten zeitabhängigen Phosphoreszenzintensitäten $I(t)$ lässt sich dann über die Anpassung einer Exponentialfunktion die Phosphoreszenzlebensdauer des Farbstoffs $\tau_{\text{Farb.}}$ ermitteln. Es gilt:

$$I(t) = I_0 \cdot \exp \left[-\frac{(t - \Delta t)}{\tau_{\text{Farb.}}} \right], \quad (3.4)$$

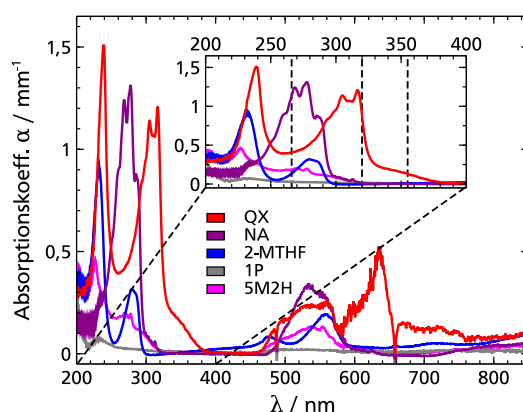


Abb. 3.4: Beispielhafte Absorptionsspektren der TSD-Sonden Naphthalin und Quinoxalin, sowie dreier verschiedener Lösungsmittel. Aufgetragen ist der Absorptionskoeffizient α über der Wellenlänge λ . Im vergrößerten UV-Bereich zeigen die gestrichelten Linien die Anregungswellenlängen des TSD-Lasersystems. Die Daten Quinoxalins entstammen der Literatur [102].

wobei I_0 Intensität zum Zeitpunkt $t = 0$ und Δt die Belichtungszeit bezeichnet. In Fällen, in denen klare Abweichungen von einem monoexponentiellen Abfall erkennbar waren und zusätzlich mehr als 25 nutzbare Messpunkte⁴¹ zur Verfügung standen, erfolgte die Beschreibung mittels zweier addierter Exponentialfunktionen (vgl. Abb. 3.5). Alle Anpassungen wurden dabei mittels eines *gnuplot*-Skripts⁴² durchgeführt. Als Auswerteunsicherheit wurde das Doppelte der Anpassungsunsicherheit angenommen, um über den Anpassungsvorgang hinaus gehende Unsicherheiten mit abdecken zu können.

3.5.3 Solvatationsmessungen

Die Information, die aus den zeitaufgelösten Phosphoreszenzspektren extrahiert werden soll, ist die zeit- und temperaturabhängige Verschiebung ebendieser Emissionsspektren. Da diese Verschiebung der elektronischen Zustände durch Reorientierungsprozesse der Lösungsmittelmoleküle induziert wird, gibt sie folglich Aufschluss über deren zeit- und temperaturabhängiges Verhalten, was letztendlich in der Solvatations-Antwortfunktion $C_{\text{Solv.}}(t)$ widergespiegelt wird (vgl. Gleichung (2.25)). Die Verschiebung betrifft dabei das gesamte Spektrum gleichermaßen, weshalb sie sowohl aus dem gesamten Spektrum als auch aus jedem einzelnen Peak extrahiert werden kann. Da die Beschreibung des gesamten Spektrums nur über eine Summe mehrerer Gauß-Profile möglich wäre, – was sich als anspruchsvoll und fehleranfällig herausgestellt hat – wird üblicherweise die Hochenergieflanke bzw. der Hochenergiepeak des Spektrums mit Hilfe eines Gauß-Profils angepasst (vgl. Gleichung (2.24)). Das ist insofern vorteilhaft, da diese Flanke nur minimal von allen weiteren Peaks im Spektrum beeinflusst wird und damit eine robuste Beschreibung gewährleistet wird. Verfeinert werden kann die übliche Anpassung eines Gauß-Profils dadurch, dass man zusätzlich einen von null verschiedenen Untergrund, der beispielsweise aus der Anregung des

⁴¹ Messpunkte die untergrundbereinigt $\leq 5 \cdot 10^5$ Counts aufweisen oder bei denen Restlicht aus dem dunklen Labor mit einem Anteil an der Gesamtintensität von $\geq 10\%$ erkennbar wird, werden beispielsweise bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

⁴² <http://gnuplot.info/>

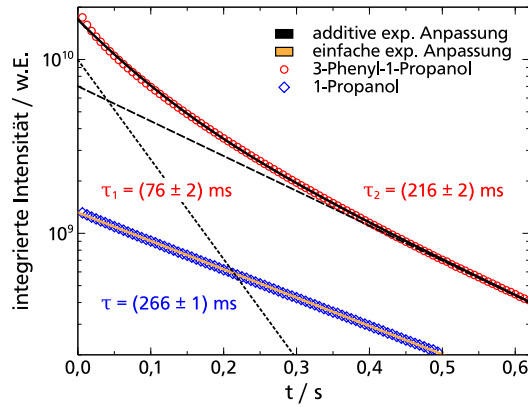


Abb. 3.5: Beispiel der Lebesdauerauswertung. Aufgetragen ist die integrierte Intensität über der Zeit. Die Anregung der Probe erfolgte zum Zeitpunkt $t = 0$. Während im Falle von 1-Propanol eine einfache exponentielle Anpassung ausreicht, um die Daten zu beschreiben, ist bei 3-Phenyl-1-Propanol die Addition zweier Exponentialfunktionen von Nöten. Zur Einstellung der passenden Repetitionsrate des Lasers $f_{\text{Laser}} \leq 1/(3\tau_{\text{Farb.}})$ wird in solchen Fällen immer die längere Lebensdauer verwendet.

Lösungsmittels resultieren kann, berücksichtigt. Damit ergibt sich folgende Anpassungsfunktion für die Hochenergieflanke der einzelnen Spektren:

$$I(\nu) = I_{\text{Peak}} \cdot \exp\left[-\frac{(\nu - \langle \nu \rangle)^2}{2\sigma^2}\right] + \Delta I_U \cdot \nu + I_U, \quad (3.5)$$

wobei mit I_{Peak} , $\langle \nu \rangle$ und σ , wie schon in Gleichung (2.24), die Amplitude der normierten Hochenergieflanke, die mittlere Energie und die Linienbreite bezeichnet ist, während die Parameter ΔI_U und I_U den linearen Untergrund beschreiben. Der Vorteil, der sich durch diese genauere Beschreibung der Hochenergieflanke ergibt, kommt besonders dann zum Tragen, wenn die gesamte spektrale Verschiebung $\Delta \nu$ klein ist, sodass der Einfluss des von null verschiedenen Untergrunds nicht mehr vernachlässigbar ist (wie z.B. bei den Indol basierten TSD-Sonden). Da erfahrungsgemäß die Lumineszenz der Lösungsmittel vor allem bei kurzen Zeiten und tiefen Temperaturen sichtbar wird, zeigen sich auch dort die größten Verbesserungen durch diese modifizierte Anpassung der Hochenergieflanke.

Unabhängig davon, ob die Anpassung der Hochenergieflanke durch ein einfaches Gauß-Profil oder durch das modifizierte Gauß-Profil vorgenommen wird, hat sich herausgestellt, dass die Qualität der Beschreibung vom verwendeten Anpassungsbereich beeinflusst wird. Abbildung 3.6 verdeutlicht dies. So sind die Ergebnisse für $\langle \nu \rangle$ und σ für die gezeigten Auswertebereiche im Rahmen der Auswertegenauigkeit identisch, sofern der Einfluss der niederenergetischen Peaks vernachlässigbar ist. Da sich allerdings die Genauigkeit der Bestimmung unterscheidet, wurde bei allen Auswertungen im Rahmen dieser Arbeit der Anpassungsbereich so gewählt, dass sowohl der Einfluss weiterer Peaks auf $\langle \nu \rangle$ und σ wie auch deren Auswerteunsicherheiten minimal sind (hellgrüner Bereich in Abb. 3.6).

Diese Erkenntnis lässt sich auf die alternative Analyse anhand des Maximums des Spektrums übertragen, also auf die Fälle, in denen die Verbreiterung der Spektren dazu führt, dass die Hochenergieflanke nicht mehr unabhängig von den Niederenergiepeaks betrachtet werden kann (s. Abb. 3.3, rechts). Um die Einflüsse der benachbarten Peaks auf den Maximumspeak zu minimieren, muss dessen Anpassungsbe-

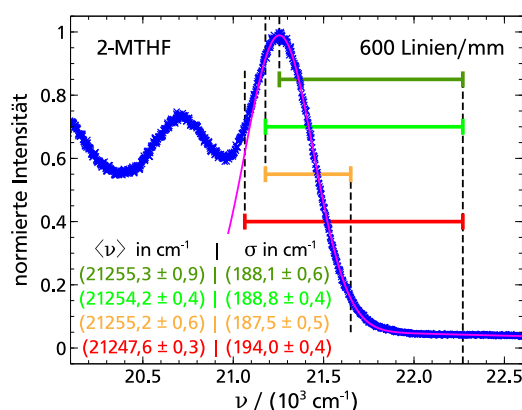


Abb. 3.6: Veranschaulichung vier verschiedener Anpassungsbereiche bei der Analyse der Hochenergieflanke. Aufgetragen ist die normierte Intensität über der Wellenzahl $\nu = 1/\lambda$. Während die dunkelgrünen, grünen und gelben Anpassungsbereiche im Rahmen der Anpassungsunsicherheit zu identischen Ergebnissen führen, treten beim roten Anpassungsbereich systematische Abweichungen auf. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Einfluss des niederenergetischen Peaks auf den zu beschreibenden Peak nicht mehr vernachlässigbar ist. Von den drei geeigneten Anpassungsbereichen beschreibt der grüne Bereich die Hochenergieflanke am genauesten. Grund dafür ist die hohe Anzahl an Messpunkten, die in die Beschreibung einfließen, sowie die Tatsache, dass Messpunkte auf beiden Seiten des beschriebenen Peaks zur Anpassung genutzt wurden. Kann hingegen nur eine der beiden Bedingungen erfüllt werden, wird die Auswertungsunsicherheit größer.

reich so klein wie möglich gewählt werden, um systematische Auswertungsfehler zu vermeiden (s. auch [159]).

Unabhängig davon, welcher Teil des Spektrums zur weiteren Analyse herangezogen wird, erfolgt die Auswertung der zeit- und temperaturabhängigen Verschiebung der Emissionsspektren automatisiert, im eigens dafür geschriebenen *Labview*-Programm. Zunächst werden dazu die einzelnen Spektren von der Dunkelzählrate bereinigt, ehe sie auf den interessanten spektralen Bereich (per Spektrenbeschnitt) reduziert werden können. Dies kann beispielsweise der Bereich sein, in dem der iCCD-Kamera-Chip effektiv belichtet wird oder darüber hinausgehend ein Bereich, in dem der anzupassende Peak das Intensitätsmaximum darstellt. Im folgenden Schritt wird der nun beschnittene spektrale Bereich normiert. Anschließend wird über einen gleitenden Mittelwert das Maximum des spektralen Bereichs ermittelt, welches weniger von statistischen Intensitätsschwankungen beeinflusst wird. Relativ zu dem so bestimmten Maximum wird dann der eigentliche Anpassungsbereich festgelegt. Die Anpassung eines (modifizierten) Gauß-Profils wird aus dem *Labview*-Programm heraus mittels dem Programm *gnuplot* durchgeführt und die Ergebnisse in Textdateien abgespeichert. Ist die Auswertung unter identischen Einstellungsparametern für alle gemessenen Temperaturen erfolgt, lässt sich anhand dieser Textdateien, wie in Abschnitt 2.4.2 beschrieben, die Normierung durchführen⁴³ und anschließend die Solvations-Antwortfunktion $C_{\text{Solv.}}(t)$ nebst Auswertungsunsicherheit gemäß der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung bestimmen.

⁴³ Hierzu kann beispielsweise die in *gnuplot* implementierte Statistik-Funktion (*stats*) genutzt werden.

Kapitel 4

TSD-Standardsonden

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse präsentiert, die bei den Untersuchungen mit den TSD-Standardsonden Quinoxalin (polar) und Naphthalin (unpolar) in unterschiedlichen Lösungsmitteln erzielt wurden. Im ersten Abschnitt wird hierzu das polare Lösungsmittel 2-Methyltetrahydrofuran (2-MTHF) näher beleuchtet. Da es bereits umfangreiche Erkenntnisse – hauptsächlich die TSD-Sonde Quinoxalin betreffend – in der Literatur darüber gibt (vgl. Abschnitt 2.5), diente es gewissermaßen als Referenzsubstanz für das optimierte Messsystem. Die neu zur Verfügung stehende Anregungswellenlänge 266 nm kam hierbei erstmals als solche bei der Untersuchung von 2-MTHF mit Hilfe der TSD-Sonde Naphthalin zum Einsatz.

Im Anschluss daran werden im folgenden Abschnitt die beiden TSD-Sonden zur Vermessung von wasserstoffbrückenbildenden Flüssigkeiten eingesetzt. Obgleich die untersuchten Monohydroxyalkohole aus chemischer Sicht einfach erscheinen mögen, warten sie aus physikalischer Sicht mit interessanten Eigenschaften auf. So zeigt das dynamische Spektrum beispielsweise bei langen Zeiten eine zusätzlichen Relaxationsprozess, den Debye-Prozess. Da dieser Prozess mit der Reorientierung supramolekularer Kettenstrukturen und Kreuzkorrelationsprozessen in Verbindung gebracht wird [35, 62, 75], stellt sich die Frage, inwiefern eine die lokale TSD-Methode auf einen solchen Prozess sensitiv ist. Darüber hinaus zeigte sich in makroskopischen Studien an verschiedenen Monohydroxyalkoholen eine stärkere Trennung der Zeitskalen, welche durch mechanische und dielektrische Messmethoden zugänglich sind [24, 160, 161]. Insofern bieten sich derartige Lösungsmittel an, die Unterschiede zwischen den zwei TSD-Sonden Quinoxalin und Naphthalin weiter herauszuarbeiten, sowie deren Verhältnis zu makroskopischen Messmethoden zu klären.

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen, wird im letzten Abschnitt dieses Kapitels ein Mischsystem behandelt. Das Verständnis solche Mischsysteme ist dabei nicht nur aus physikalischer Sicht interessant, sondern bietet auch die Chance mit der Messmethode mittelfristig weitere Anwendungsgebiete, im biophysikalischen und biochemischen Bereich, zu erschließen.

4.1 TSD-Standardsonden in van-der-Waals-Flüssigkeiten

In diesem Abschnitt werden die Untersuchungsergebnisse gezeigt, die bei der Vermessung des Lösungsmittels 2-Methyltetrahydrofuran (2-MTHF) – stellvertretend für die van-der-Waals-Flüssigkeiten – mit Hilfe der TSD-Standardsonden Quinoxalin und Naphthalin erzielt wurden. Chemisch betrachtet ist 2-MTHF von Interesse, da es aus Biomasse gewonnen werden kann und daher als umweltfreundliche Alternative zu Tetrahydrofuran gilt [107]. Aus physikalischer Sicht hingegen ist der fragile Glasbildner 2-MTHF (Fragilitätsindex $m \approx 65$ [162]) von Bedeutung, da es sich aufgrund der niedrigen Glasübergangstemperatur $T_g \approx 91$ K [163] und der damit verbundenen geringen Linienverbreiterung durch Temperatureffekte

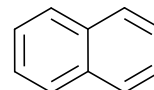
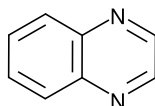
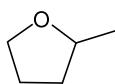


Abb. 4.1: V.l.n.r.: 2-Methyltetrahydrofuran (2-MTHF), Quinoxalin (QX) und Naphthalin (NA).

gut für spektroskopische Untersuchungen eignet (vgl. Abschnitt 3.4.2). Nicht zuletzt deswegen ist es das mit der TSD-Methode am besten erforschte Lösungsmittel (vgl. Abschnitt 2.5). Es eignet sich somit ideal um das optimierte Messsystem zu charakterisieren und die so erzielten Ergebnisse mit der Literatur zu vergleichen.

Für die im Folgenden gezeigten Messungen wurde 2-MTHF (99 % stabilisiert mit 150-400 ppm Butylhydroxytoluol) von Alfa Aesar⁴⁴ bezogen und vor der Verwendung mit einem 200 nm Filter gefiltert. Der polare Farbstoff Quinoxalin wurde von Alfa Aesar (98+ %) bezogen, während der unpolare Farbstoff Naphthalin bei Sigma Aldrich⁴⁵ (99 %) erworben wurde. Beide Farbstoffe wurden verwendet wie geliefert. Dies gilt für alle im Rahmen dieser Arbeit gezeigten Messungen, bei denen die beiden Farbstoffe verwendet wurden. Sie stammen zudem immer aus der jeweils selben Flasche. Die Farbstoff/Lösungsmittel-Konzentration betrug im Falle von 2-MTHF bei Quinoxalin $\chi_{\text{QX}} = 1,7 \cdot 10^{-4}$ mol/mol, während sie aufgrund des größeren Absorptionskoeffizienten bei Naphthalin (vgl. Abb. 3.4) mit $\chi_{\text{NA}} = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/mol niedriger gewählt wurde.

4.1.1 Quinoxalin in 2-Methyltetrahydrofuran

Die bisher in der Literatur gezeigten, mit dem polaren Farbstoff Quinoxalin gemessenen, Daten zu 2-MTHF wurden bei sieben verschiedenen Temperaturen im Temperaturbereich $T = 91,0\text{ K}$ bis $T = 97,0\text{ K}$ mit einem dynamischen Bereich von drei Dekaden ($\sim (1-700)\text{ ms}$) aufgenommen [164]. Die zeitliche Auflösung je Dekade betrug dabei bis zu $\Delta t/t = 10\%$. Zusätzlich wurde eine Temperaturreihe bei einer festen Verzögerungszeit gezeigt, sowie vereinzelte Phosphoreszenzspektren [109, 118, 125]. Daneben wurden zwei Vergleiche mit der breitbandigen dielektrischen Spektroskopie publiziert. Dabei wurden einmal die Messungen in derselben Probenzelle durchgeführt [128] und beim anderen Vergleich durch die Kombination mehrerer Farbstoffe die Dynamik des Lösungsmittels im Bereich 10 ps – 100 s vermessen und mit der BDS verglichen [126].

Der Vergleich dieser Ergebnisse, mit denen im Rahmen dieser Arbeit erzielten Resultaten, startet zunächst mit den gemessenen Phosphoreszenzspektren, welche in Abbildung 4.2 dargestellt sind. Im linken Teil jener Abbildung ist unter anderem ein mit dem 150 Linien/mm Gitter aufgenommenes Gesamtspektrum $T < T_g$ gezeigt, um einen Überblick zu erhalten und um die Literaturdaten, die kein solches Spektrum zeigen, dahingehend zu ergänzen. Da die Phosphoreszenzspektren in 2-MTHF mit steigender Temperatur nahezu keine Verbreiterung aufweisen (vgl. Abbildungen 2.2 und 3.3), lassen sich die Solvatationsmessungen mit Hilfe des 600 Linien/mm Gitters durchführen. Die hier gemessenen Spektren mit diesem 600 Linien/mm Gitter sind dabei im Rahmen der Messunsicherheit – beim fragilen Glasbildner 2-MTHF besonders im Rahmen der Temperaturunsicherheit – mit den in Literatur gezeigten Spektren identisch [109, 118, 125]. Auch die gesamte spektrale Verschiebung $\Delta \nu_{\text{QX}} = (254,8 \pm 3,2)\text{ cm}^{-1}$, die sich wie in Ab-

⁴⁴ Thermo Fisher (Kandel) GmbH

⁴⁵ Sigma-Aldrich Chemie GmbH

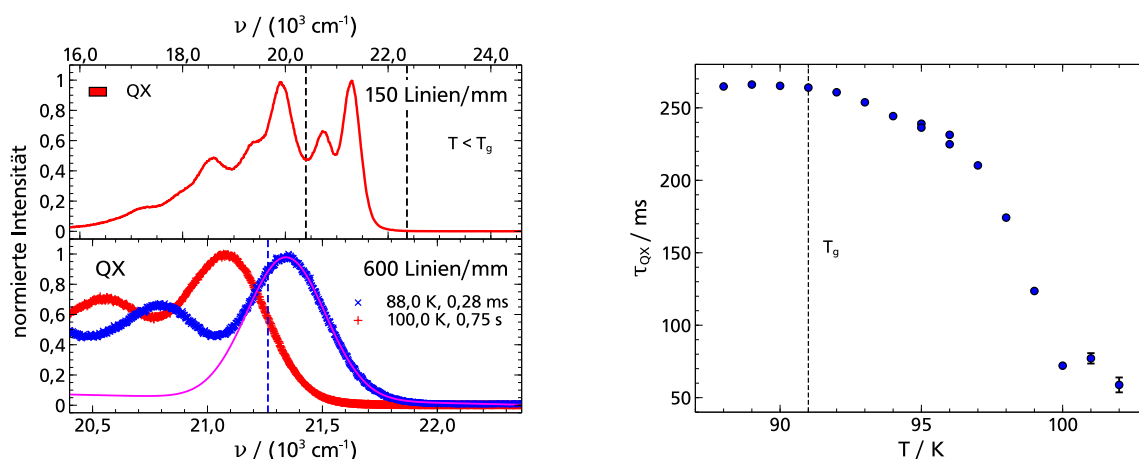


Abb. 4.2: Links: Phosphoreszenzspektren der TSD-Sonde Quinoxalin in 2-MTHF. Aufgetragen ist die normierte Intensität über der Wellenzahl $\nu = 1/\lambda$. Oben: Mit dem 150 Linien/mm Gitter unterhalb von T_g aufgenommenes Spektrum. Zwischen den gestrichelten Linien befindet sich der im unteren Bild dargestellte Messbereich. Unten: Mit dem 600 Linien/mm Gitter aufgenommene Spektrum der TSD-Sonde Quinoxalin. Während das blaue Spektrum mit dem unrelaxierten Lösungsmittel in Verbindung steht, bezieht sich das rote auf das vollkommen relaxierte Lösungsmittel. Zudem ist die exemplarische Anpassung der Hochenergieflanke mittels eines Gauß-Profiles (magenta) im entsprechenden Bereich gezeigt. Der Unterschied in der spektralen Position beider Spektren gibt die Stärke der gesamten spektralen Verschiebung $\Delta \nu_{\text{QX}} = (254,8 \pm 3,2) \text{ cm}^{-1}$ an. Rechts: Temperaturabhängigkeit der Phosphoreszenzlebensdauer Quinoxalins τ_{QX} in 2-MTHF. Für $T > T_g$ sinkt τ_{QX} mit steigender Temperatur.

schnitt 2.4.2 vorgestellt bestimmen lässt, stimmt mit den in der Literatur angegebenen Werten (251 cm^{-1} [118] bzw. 239 cm^{-1} [109]) überein. Zusätzlich zur Literatur, wurde auch die Temperaturabhängigkeit der Phosphoreszenzlebensdauer quantifiziert (vgl. Abbildung 4.2 rechts). Es zeigt sich, dass diese oberhalb der Glasübergangstemperatur mit steigender Temperatur abnimmt. Obwohl ein solches Verhalten seit langer Zeit für verschiedene Phosphorophore (u.a. Naphthalin, Benzol, Toluol und viele weitere aromatische Moleküle), die in unterschiedlichen Lösungsmitteln gelöst wurden, bekannt ist, herrscht über die Ursache in der Literatur Uneinigkeit. Während einige Autoren die Temperaturabhängigkeit der Phosphoreszenzlebensdauer strahlenden und nicht-strahlenden Übergängen zuordnen [165–170], bringen andere Autoren diesen Effekt mit Mikroviskosität des Lösungsmittels in Verbindung [171]. Auch wenn ein solcher Effekt unter bestimmten Gegebenheiten (vgl. hierzu Abschnitt 3.4.2) für TSD-Experimente von Vorteil sein kann, führt er im Falle von Quinoxalin in 2-MTHF dazu, dass bei Temperaturen $T \geq 97,0 \text{ K}$ vereinzelt Messpunkte bei langen Zeiten nicht mehr (effizient) detektiert werden können.

Die aus den, mit Hilfe des 600 Linien/mm Gitter gemessenen, Phosphoreszenzspektren resultierenden Solvations-Antwortfunktionen $C_{\text{Solv.}}(t)$ sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Die Ermittlung der Normierungswerte erfolgte dabei wie in Abschnitt 2.4.2 beschrieben. Für $\langle \nu(0) \rangle$ wurden alle Messpunkte der tiefsten Temperatur verwendet, während für $\langle \nu(\infty) \rangle$ alle Messpunkte mit $t \geq 7,5 \text{ ms}$ der höchsten Temperatur genutzt wurden (vgl. auch Abbildung 2.2). Es wurden im Temperaturbereich von $T = 88,0 \text{ K}$ bis $T = 100,0 \text{ K}$ zwölf verschiedene Temperaturen mit einem dynamischen Bereich von vier Dekaden

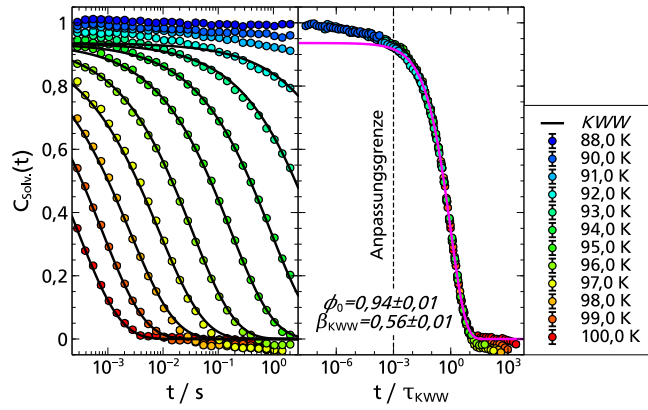


Abb. 4.3: Links: $C_{\text{Solv}}(t)$ von Quinoxalin in 2-MTHF. Die gezeigten KWWs entspringen der globalen Anpassung im Masterplot. Rechts: Masterplot von Quinoxalin in 2-MTHF. Sowohl ein α - als auch ein schwacher β -Prozess sind hierin gut erkennbar. Um den α -Prozess zu beschreiben, wurde eine KWW-Funktion an die Daten angepasst, was $\phi_0 = 0,94 \pm 0,01$ und $\beta_{\text{KWW}} = 0,56 \pm 0,01$ als Ergebnis liefert.

(0,28 ms-2,0 s)⁴⁶ aufgenommen. Das bedeutet, dass das zur Verfügung stehende Messsystem in der Lage ist aus einem Anteil von $\leq 2 \cdot 10^{-5}$ der emittierenden Farbstoffmoleküle ausreichend Messsignal zu detektieren, um eine Messung in einem akzeptablen Zeitrahmen durchführen zu können⁴⁷. Anders ausgedrückt lassen sich mit dem zur Verfügung stehenden Messaufbau TSD-Messungen im Zeitfenster von etwa $10^{-3}\tau_{\text{QX}} \leq t \leq 10\tau_{\text{QX}}$ durchführen.

Ein Vergleich der Solvations-Antwortfunktion $C_{\text{Solv}}(t)$ mit den entsprechenden Literaturdaten, welche über einen dynamischen Bereich von drei Dekaden aufgenommen wurden, zeigt hierbei eine gute Übereinstimmung im Rahmen der Temperaturunsicherheit [164]. Die zeitliche Auflösung je Dekade, ist dabei jedoch besser als in der Literatur, da alle im Rahmen dieser Arbeit mit der TSD-Sonde Quinoxalin aufgenommen Datensätze eine zeitliche Auflösung je Dekade von $\Delta t/t \leq 5\%$ vorweisen (vgl. Abschnitt 3.4.2). Zudem weisen die hier gezeigten Daten eine zusätzliche Dekade bei kurzen Zeiten auf, deren Messung allerdings etwa die Hälfte der gesamten Messzeit, welche zwischen (5 – 8,5) h je Temperatur betrug, in Anspruch genommen hat. Mit Hilfe dieser zusätzlichen Dekade wird neben den α -Prozess auch ein schwacher β -Prozess in den Solvations-Antwortfunktion $C_{\text{Solv}}(t)$ sichtbar, sofern man zur sogenannten Masterplotdarstellung übergeht. Um diese Darstellung zu erhalten, werden zunächst alle $C_{\text{Solv}}(t)$ -Kurven auf die Kurve einer Temperatur skaliert, was auch Zeit-Temperatur-Superposition (TTS) genannt wird und nur dann erfolgreich ist, wenn alle beteiligten Prozesse das gleiche temperaturabhängige Verhalten aufweisen. Da die TSD-Methode hauptsächlich auf den α -Prozess sensitiv ist und den mehrere Dekaden breiten β -Prozess ohnehin kaum beschreiben kann, ist die Zeit-Temperatur-Superposition in der Regel für TSD-Messungen erfolgreich. Mit Hilfe einer KWW-Funktion (vgl. Gleichung (2.15)) lässt sich an-

⁴⁶ Eigentlich wurde dieser Datensatz im dynamischen Bereich von 0,1 ms-0,72 s aufgenommen. Da aber alle anderen Messungen in dieser Arbeit mit einer optimierten Küvettenpositionen im Kryostat gemessen wurden und damit mit einer leicht anderen Temperaturkalibration ($\Delta T = 0,6\text{ K}$) wurde der dynamische Bereich mit einem Faktor von 2,8 multipliziert. Dieser Faktor entstammt einem Vergleich zwischen dieser Messung und einer Messung von Quinoxalin und 2-MTHF in der optimierten Küvettenposition, die aus Zeitgründen allerdings nicht über zwölf Temperaturen durchgeführt wurde.

⁴⁷ Nach Gleichung (3.4) gilt: $I(\Delta t) = I(t) - I(t + \Delta t) = I_0[\exp(-(t - \Delta t)/\tau_{\text{QX}}) - \exp(-t/\tau_{\text{QX}})]$. Mit $\Delta t/t \leq 5\%$ folgt: $I(\Delta t) \leq I_0[\exp(-0,95t/\tau_{\text{QX}}) - \exp(-t/\tau_{\text{QX}})]$. Durch einsetzen der Extremwerte ($t = 0,1\text{ ms}$ und $\tau_{\text{QX}}(88,0\text{ K}) = 265\text{ ms}$) ergibt sich: $I(\Delta t) \leq 2 \cdot 10^{-5} I_0$.

schließlich der α -Prozess global anpassen, wobei die Anpassungsgrenze so gewählt werden sollte, dass dieser Prozess möglichst unabhängig vom β -Prozess beschrieben werden kann. Abschließend können die so bestimmten τ_{KWW} -Relaxationszeiten genutzt werden, um die in der Literatur übliche Skalierung der Zeitachse vorzunehmen. Der auf diese Weise erzielte Streckungsparameter $\beta_{\text{KWW}} = 0,56 \pm 0,01$ ist zwar geringfügig größer in der Literatur ($\beta_{\text{KWW}} = 0,5$ [164]), allerdings wurde bei der Bestimmung dieses (Literatur-) Werts der β -Prozess vernachlässigt, wodurch der Wert tendenziell unterschätzt wird. Zudem wurde in der Literatur keine Unsicherheit für diesen Wert angegeben. Daher kann letztendlich davon ausgegangen werden, dass beide Messdatensätze im Rahmen der Unsicherheit zu identischen Ergebnissen führen. Der Vergleich der Zeitskalen erfolgt, zusammen mit der Naphthalin-Messung in 2-MTHF, im nächsten Abschnitt.

4.1.2 Naphthalin in 2-Methyltetrahydrofuran

Zwar ist 2-MTHF das mit der TSD-Methode am ausführlichsten untersuchte Lösungsmittel (vgl. Abschnitt 2.5) und Naphthalin eine der TSD Standardsonden, mit dem einige, weitere Lösungsmittel untersucht wurden [38, 109, 124], dennoch wurden in der Literatur bislang keine temperaturabhängigen Solvations-Antwortfunktionen $C_{\text{Solv.}}(t)$ von Naphthalin in 2-MTHF gezeigt. Es wurde lediglich eine Temperaturreihe bei einer festen Verzögerungszeit veröffentlicht, sowie einige Daten aus der spektroskopischen Auswertung wie beispielsweise $\Delta\nu = 106\text{ cm}^{-1}$ [109], ohne allerdings die Spektren selbst zu zeigen.

Um vergleichen zu können, wie sich die TSD-Ergebnisse des polaren Farbstoffs Quinoxalin von denen des unpolaren Farbstoffs Naphthalin in 2-MTHF unterscheiden und um den unpolaren Farbstoff besser verstehen zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit Naphthalin in 2-MTHF gemessen. Dadurch kann die bisherige Datenlage ergänzt und durch den verbesserten TSD-Aufbau erweitert werden. Da alle Messungen zudem im gleichen Messaufbau durchgeführt werden, können Temperaturunterschiede minimiert werden, was bei fragilen Glasbildnern wie 2-MTHF (Fragilitätsindex $m \approx 65$ [162]) von Vorteil ist, da bei diesen vergleichsweise kleine Temperaturunterschiede einen großen Einfluss auf die Dynamik haben.

In Abbildung 4.4 sind die mit Naphthalin in 2-MTHF gemessenen Phosphoreszenzspektren gezeigt. Im oberen Teil der Abbildung ist ein Überblick über das gesamte Phosphoreszenzspektrum Naphthalins dargestellt, das mit dem 150 Linien/mm Gitter unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g aufgenommen wurde. Ein Vergleich zu dem unter analogen Bedingungen aufgenommenen Spektrum von Quinoxalin in 2-MTHF zeigt, dass die grundlegende spektrale Position und Struktur der beiden Spektren gleich ist. Lediglich der Hochenergiepeak Naphthalins ist im Verhältnis zu den weiteren Peaks etwas ausgeprägter. Was die beiden Spektren aber voneinander unterscheidet ist die Tatsache, dass im Spektrum Naphthalins zusätzliche Anteile einer Lumineszenz des Lösungsmittels zu finden sind, wie durch eine separate Lumineszenzmessung von 2-MTHF ohne Farbstoff herausgefunden werden konnte. Ursächlich dafür ist die für Naphthalin erforderliche Anregungswellenlänge von $\lambda = 266\text{ nm}$, welche ganz prinzipiell Lösungsmittel zur Lumineszenz anregen kann (vgl. hierzu die Absorptionsspektren in Abb. 3.4). Die Lumineszenz tritt dabei vor allem bei kurzen Zeiten auf und ist bei geringen Farbstoff/Lösungsmittel-Konzentrationen verhältnismäßig stärker beobachtbar. Für die Auswertung der Solvationsdaten ist diese Lumineszenz des Lösungsmittels nicht weiter störend, da sie im relevanten Bereich lediglich für einen konstanten Untergrund sorgt, wie im unteren Teil von Abbildung 4.4 zu sehen ist. Analog zu den mit Quinoxalin aufgenommenen Spektren in 2-MTHF lassen sich auch die mit Naphthalin aufgenommenen Spektren mit Hilfe des 600 Linien/mm Gitters auswerten. Die gesamte spektrale Verschiebung beträgt dabei $\Delta\nu_{\text{NA}} = (88,0 \pm 1,4)\text{ cm}^{-1}$ und somit $\sim 35\%$ des Wertes bei Quinoxalin. Dies liegt daran, dass Naph-

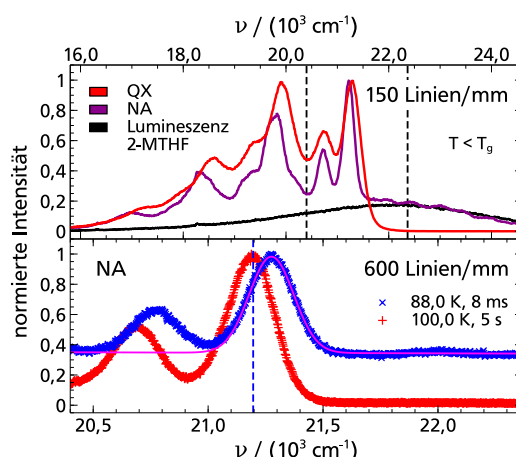


Abb. 4.4: Phosphoreszenzspektren der TSD-Sonde Naphthalin in 2-MTHF. Aufgetragen ist die normierte Intensität über der Wellenzahl $\nu = 1/\lambda$. Oben: Mit dem 150 Linien/mm Gitter unterhalb von T_g aufgenommene Spektren Quinoxalins und Naphthalins. Die prinzipielle Spektrenstruktur und -position ist dabei gleich. In den mit Naphthalin aufgenommenen Spektren sieht man bei großen Wellenzahlen zusätzlich die Lumineszenz von 2-MTHF. Zwischen den gestrichelten Linien befindet sich der im unteren Bild dargestellte Messbereich. Unten: Während das blaue Spektrum mit dem unrelaxierten Lösungsmittel in Verbindung steht, bezieht sich das rote auf das vollkommen relaxierte Lösungsmittel. Zudem ist die exemplarische Anpassung der Hochenergieflanke mittels eines Gauß-Profiles (magenta) im entsprechenden Bereich gezeigt. Der Unterschied in der spektralen Position beider Spektren gibt die Stärke der gesamten spektralen Verschiebung $\Delta \nu_{QX} = (88,0 \pm 1,4) \text{ cm}^{-1}$ an.

thalin stellvertretend für unpolare Farbstoffe – im Gegensatz zu den polaren Farbstoffe wie beispielweise Quinoxalin – nicht auf die dipolaren Solvationsanteile sensitiv ist, sondern vielmehr nur die mechanischen Solvationsanteile misst [38, 111, 112, 124, 144, 145]. Die leichte Diskrepanz zwischen dem hier erhaltenen $\Delta \nu_{NA}$ und dem Wert aus der Literatur (106 cm^{-1} [109]) kann an dieser Stelle nicht weiter beurteilt werden, da die dem Literaturwert zugrundeliegenden Spektren inklusive deren Anpassung nicht gezeigt wurden.

Die aus diesen Phosphoreszenzspektren resultierenden Solvations-Antwortfunktionen $C_{\text{Solv.}}(t)$ sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Es wurden im Temperaturbereich von $T = 88,0 \text{ K}$ bis $T = 100,0 \text{ K}$ sechs verschiedene Temperaturen mit einem dynamischen Bereich von drei Dekaden (8 ms-5 s) aufgenommen, die mit der einen Temperaturreihe bei einer festen Verzögerungszeit aus der Literatur übereinstimmen [109]. Zur Bestimmung der Normierungsfaktoren $\langle \nu(0) \rangle$ und $\langle \nu(\infty) \rangle$ wurden dabei jeweils alle Messpunkte der tiefsten, bzw. höchsten Temperatur verwendet. Da sich die Phosphoreszenzlebensdauer Naphthalins τ_{NA} über den gesamten Temperaturbereich ausgehend von $\tau_{NA}(88,0 \text{ K}) = (2,64 \pm 0,02) \text{ s}$ näherungsweise linear um lediglich $\sim 25\%$ reduzierte, konnte bei allen Temperaturen der vollständige dynamische Bereich von drei Dekaden aufgenommen werden. Bei der Betrachtung der Daten an sich sowie deren Auswertung anhand einer KWW-Funktion zeigt sich, dass neben dem dominanten α -Prozess auch ein β -Prozess sichtbar ist. Dieser ist geringfügig stärker als bei der Vermessung 2-MTHFs mit Quinoxalin. Der den α -Prozess in seiner Form beschreibenden Streckungsparameter β_{KWW} der KWW-Funktion ist im Rahmen der Auswerteunsicherheit identisch mit dem der Quinoxalin-Messung. Diese beiden Aspekte deuten darauf hin, dass sich in der van-der-Waals-Flüssigkeit 2-MTHF die dipolare und mechanische Sol-

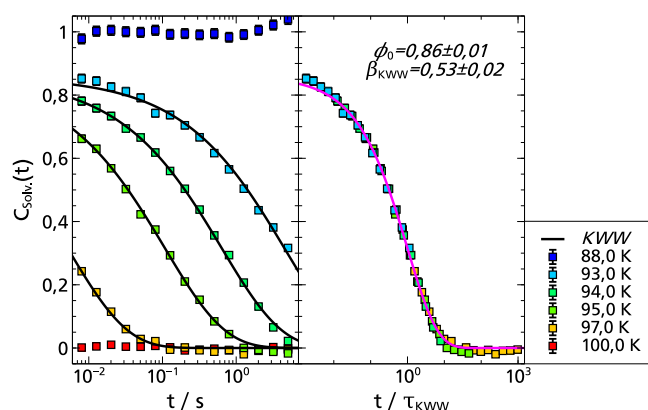


Abb. 4.5: Links: $C_{Solv}(t)$ von Naphthalin in 2-MTHF. Die gezeigten KWWs entspringen der globalen Anpassung im Masterplot. Rechts: Masterplot von Naphthalin in 2-MTHF. Sowohl ein α - als auch ein schwacher β -Prozess sind hierin gut erkennbar. Um den α -Prozess zu beschreiben, wurde eine KWW-Funktion an die Daten angepasst, was $\phi_0 = 0,86 \pm 0,01$ und $\beta_{KWW} = 0,53 \pm 0,02$ als Ergebnis liefert. Der Anpassungsbereich erstreckt sich dabei über den gesamten Datensatz und ist damit identisch zu dem bei Quinoxalin in 2-MTHF gewählten Bereich.

vation, welche mit Quinoxalin bzw. Naphthalin gemessen wird, hinsichtlich der Form des α -Prozesses kaum unterscheiden, während das Stärkenverhältnis zwischen α - und β -Prozess nur leicht verschieden ist.

Auch die Zeitskalen sind sich sehr ähnlich, wie Abbildung 4.6 verdeutlicht. Dass die mechanische Solvation um einen Faktor von $\sim 1,3$ schneller ist als die dipolare Solvation, deckt sich mit den Erkenntnissen aus der Literatur [105]. Im rechten Teil von Abbildung 4.6 ist zusätzlich der Vergleich zu Literaturdaten [126] gezogen. Die Form der jeweils an die Datensätze angepassten Funktionen stimmt dabei gut überein. Es zeigt sich lediglich ein Temperaturunterschied zwischen den verschiedenen Messaufbauten von $\Delta T \approx 0,7$ K, der zwar im Rahmen der Unsicherheit der jeweils angegebenen Temperaturkalibrationen liegt, aufgrund der Fragilität des Glasbildners 2-MTHF aber zu sichtbar unterschiedlichen Relaxationszeiten führt. Da offensichtlich im Falle von 2-MTHF schon solche Temperaturunterschiede einen Einfluss auf die gemessene Dynamik haben, gestaltet sich der Vergleich zur dielektrischen Spektroskopie im Allgemeinen schwierig. Das beste Experiment, das in diesem Zusammenhang durchgeführt werden kann, ist sowohl die dielektrische Spektroskopie, wie auch die TSD in derselben Temperaturumgebung und damit auch Probenzelle zu messen. Ein so durchgeführter Vergleich der gemessenen Dynamik lieferte als Ergebnis, dass die aus der TSD erhaltenen Zeitskalen gut mit denen der dielektrischen Permittivität übereinstimmen [128]. Die Anpassung an diese Daten ist dabei identisch zu der in Abbildung 4.6 gezeigten Literaturkurve, welche aus einem Vergleich der von beiden Messtechniken im Bereich von 10 ps – 100 s gemessenen 2-MTHF-Dynamik stammt [126].

Zusammenfassend lässt sich somit nach den Messungen mit den TSD-Sonden Quinoxalin und Naphthalin in 2-MTHF festhalten, dass bislang in der Literatur bestehende Datensätze mit dem verbesserten und optimierten TSD-Messaufbau validiert und ergänzt werden konnten. So wurde beispielsweise erstmals ein β -Prozess – nach [33] ein Johari-Goldstein- β -Prozess – mit Hilfe der TSD in der van-der-Waals-Flüssigkeit 2-MTHF gefunden und die Temperaturabhängigkeit der Phosphoreszenzlebensdauer quantifiziert. Anhand des direkten Vergleichs von Solvations-Anwortfunktionen zeigte sich zudem, dass sich die di-

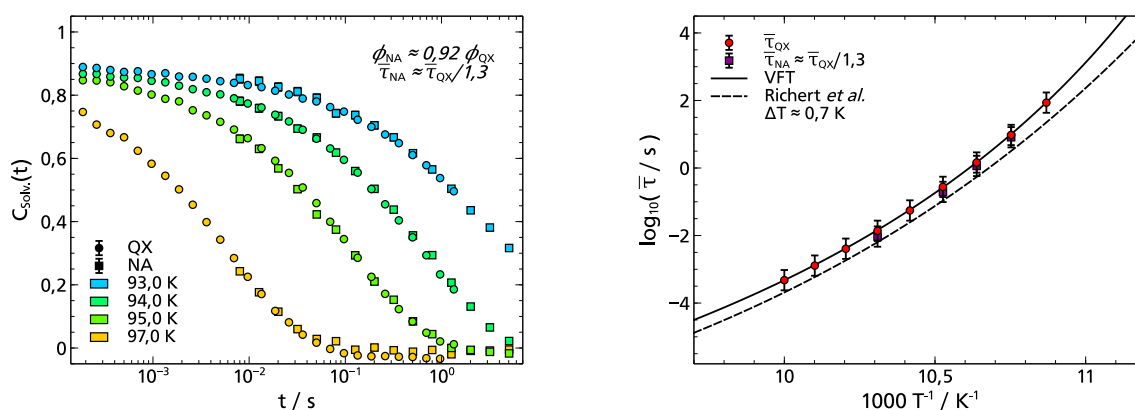


Abb. 4.6: Links: Vergleich der mittels Quinoxalin und Naphthalin in 2-MTHF gemessenen Solvations-Antwortfunktion $C_{Solv}(t)$. Nachdem die β -Prozesse auf die gleiche Stärke skaliert wurden, war nur noch eine geringfügige Skalierung der Zeitachsen von Nöten. Rechts: Arrhenius-Darstellung von 2-MTHF. Dazu wurden die mittleren Relaxationszeiten $\bar{\tau}$ des α -Prozesses für die jeweiligen Farbstoffe über die inverse Temperatur aufgetragen. Die mittleren Relaxationszeiten Quinoxalins wurden zudem mit der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung (vgl. Gleichung (2.6)) beschrieben. Zusätzlich ist eine Anpassung für 2-MTHF TSD-Daten aus der Literatur ([126]) eingezeichnet, die einen Versatz zu den hier dargestellten Daten von $\Delta T \approx 0,7 K$ aufweist.

polare und mechanische Solvation in 2-MTHF kaum voneinander unterscheiden. Zusätzlich wurde im Zuge der erstmaligen Verwendung der Anregungswellenlänge $\lambda = 266 \text{ nm}$ herausgearbeitet, dass bei der Farbstoffanregung mit ebenjener Wellenlänge zusätzlich auf eine mögliche Lumineszenz des Lösungsmittels geachtet werden muss.

4.2 TSD-Standardsonden in wasserstoffbrückenbildenden Flüssigkeiten

Während in den zuvor behandelten Flüssigkeiten van-der-Waals-Bindungen die dominierende Wechselwirkung darstellen, werden in diesem Abschnitt unterkühlte Flüssigkeiten behandelt, die in der Lage sind Wasserstoffbrückenbindungen (H-Brücken) auszubilden. Im Vergleich zu den van-der-Waals-Bindungen sind H-Brücken stärkere Bindungen [43, 172, 173], was zur Folge hat, dass sich supramolekulare Strukturen einfacher ausbilden können – eine Eigenschaft, die für zahlreiche physikalische, chemische und biologische Prozesse von Relevanz ist. Chemisch betrachtet stellen dabei Monohydroxyalkohole die einfachsten Vertreter der wasserstoffbrückenbildenden Flüssigkeiten dar, da sie mit nur einer OH-Gruppe ausgestattet sind und damit weniger komplex als Polyalkohole, Makromoleküle wie Proteine oder auch Wasser sind. Dennoch ist das Relaxationsverhalten dieser Monohydroxyalkohole seit über 100 Jahren aktuelles Forschungsgebiet [35, 174]. Gerade den Ursprüngen des, in diesen unterkühlten Monohydroxyalkoholen auftretenden, Debye-Prozesses gilt dabei das wissenschaftliche Interesse. Da der Debye-Prozess auf einer langsameren Zeitskala als die strukturelle α -Relaxation stattfindet, wird er mit der Reorientierungsdynamik transientser supramolekularer Strukturen in Verbindung gebracht [62]. Im Falle von Monohydroxyalkoholen stellt man sich darunter transiente Ketten vor, welche durch H-Brücken gebildet werden und den Debye-Prozess mit der Reorientierung eines so entstehenden End-zu-End Dipolmo-

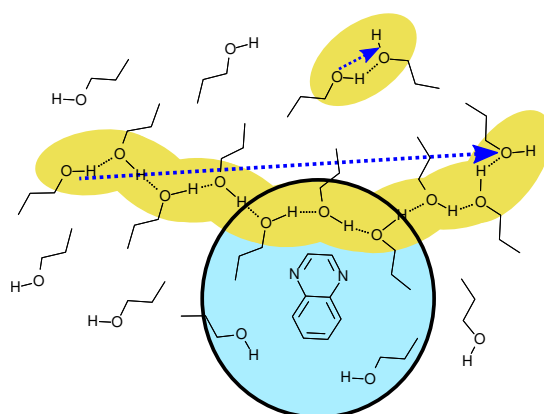


Abb. 4.7: Veranschaulichung am Beispiel von 1-Propanol, auf welchen Anteil der Reorientierung einer transienten supramolekularen Kette (gelb dargestellt) die TSD-Technik sensitiv ist. Die erste Solvationshülle um das Farbstoffmolekül (hier Quinoxalin) und damit der Bereich auf den die TSD-Methode sensitiv ist, ist dabei in blau dargestellt. Sie enthält, neben ungebundenen Lösungsmittelmolekülen, nur einen Ausschnitt der gesamten transienten Kette. Der End-zu-End-Dipolmomentvektor dieser transienten supramolekularen Kette, der durch Aufsummierung der molekularen Dipolmomente entlang der Kette entsteht, ist durch einen gestrichelten blauen Pfeil gekennzeichnet.

mentvektor in Verbindung bringen. Ein ergänzender, allgemeinerer Ansatz, der sich nicht nur auf wasserstoffbrückenbildende Flüssigkeiten beschränkt, macht hingegen Beiträge durch Kreuzkorrelationen für den Debye-Prozess verantwortlich [37, 73–75].

Ob und in welchem Ausmaß die lokale TSD-Messmethode auf derartige supramolekulare Strukturen sensitiv ist, ist dabei offen. Auch wenn im Zuge einer TSD-Untersuchung von 1-Propanol behauptet wird, dass die dipolare Solvation von dem Debye-Prozess dominiert sei [124], so lässt bereits eine simple graphische Veranschaulichung (vgl. Abbildung 4.7) Zweifel daran aufkommen. Mit dem optimierten und verbesserten TSD-Messsystem wurde daher 1-Propanol erneut vermessen, um diese Frage abschließend klären zu können. Die Erkenntnisse dieser Messung werden im ersten Unterabschnitt vorgestellt. Der zweite Unterabschnitt beschäftigt sich dann mit der Frage, inwiefern Messungen, die mit dem unpolaren Farbstoff Naphthalin durchgeführt werden, tatsächlich als lokale mechanische Messungen angesehen werden können. Dabei konnte die experimentelle Erkenntnis, dass bei Monohydroxyalkoholen die Zeitskalen mechanischer und dielektrischer Messungen stärker als üblich separiert sind [24, 160, 161], bei den hier vorgestellten Untersuchungen in 1-Propanol gewinnbringend genutzt werden. Ein Vergleich der Naphthalin-Daten mit dem makroskopisch aufgenommenen Schermodul lieferte hierbei zusätzliche Erkenntnisse, auch im Hinblick auf das Shoving-Modell. Anhand der, im dritten Unterabschnitt vorgestellten Messung, werden dann die Grenzen der Vergleichbarkeit der TSD-Methode mit makroskopischen Messmethoden ausgelotet, ehe im vierten Unterabschnitt der Frage nachgegangen wird, welchen Einfluss die molekulare Position der OH-Gruppe in Monohydroxyalkoholen auf lokaler Ebene hat.

4.2.1 Quinoxalin in 1-Propanol

In diesem Unterabschnitt werden die Ergebnisse gezeigt, die bei der Untersuchung von 1-Propanol mit Hilfe der TSD-Sonde Quinoxalin erzielt wurden. Ziel dieser Untersuchung war es dabei die, oben erläuterten, Ungereimtheiten bezüglich in der Interpretation des Debye-Prozesses aufzulösen und damit die Frage zu klären, ob der Debye-Prozess die dipolare Solvation dominiert oder nur anteilig zur Solvations-Antwortfunktion $C_{\text{Solv.}}(t)$ beiträgt. Da die Argumentation in der entsprechenden Veröffentlichung darauf fußt, dass der elektrische Modul $M(t)$ die zur Solvations-Antwortfunktion $C_{\text{Solv.}}(t)$ vergleichbare Größe sei [124], wurden zusätzlich dielektrische Zeitdomänenmessungen zu Vergleichszwecken durchgeführt⁴⁸. Dazu wurde sowohl die dielektrische Permittivität, wie auch der elektrische Modul direkt gemessen. Der dielektrische Zeitdomänenaufbau ist dabei im Detail in [78] beschrieben. Darüber hinaus werden PCS-Literaturdaten von 1-Propanol in den Vergleich mit einbezogen, da gezeigt werden konnte, dass mit der PCS in 1-Propanol zwar der identische α -Prozess und β -Prozess wie mit der BDS gemessen wird, ohne allerdings einen Debye-Prozess zu detektieren [92]. Der Veranschaulichung in Abbildung 4.7 folgend, kann man ein ähnliches Ergebnis für die TSD-Messung in 1-Propanol erwarten.

Für die im Folgenden gezeigten Messungen wurde wasserfreies 1-Propanol (99,9 %) von Alfa Aesar bezogen und vor der Verwendung in einem Molekularsieb⁴⁹ mit einer Porenweite von 3 Å für ≥ 24 h gereinigt und anschließend mit einem 200 nm Filter gefiltert. Die TSD-Messungen und die dielektrischen Messungen wurden zudem bei identischen Temperaturen aufgenommen, sodass infolge der Temperaturkalibration (vgl. Abschnitt 3.2) Temperaturunterschiede von $\Delta T \leq 0,5$ K zu erwarten sind. Im Falle der TSD-Messungen beträgt die Farbstoff/Lösungsmittel-Konzentration $\chi_{\text{QX}} = 2 \cdot 10^{-4}$ mol/mol.

In Abbildung 4.8 ist auf der linken Seite zunächst ein Überblick über die Phosphoreszenzspektren dargestellt. Der Vergleich der, mit dem 150 Linien/mm Gitter unterhalb von T_g , aufgenommenen Phosphoreszenzspektren in 1-Propanol und 2-MTHF zeigt, dass das Spektrum von 1-Propanol gegenüber dem von 2-MTHF verbreitert ist. Diese Verbreiterung nimmt dabei, wie zu erwarten war, mit steigender Temperatur zu, was wiederum zur Folge hat, dass die gesamte spektrale Verschiebung $\Delta \nu$ über den Maximumspeak bestimmt werden musste, da bei $T = 125$ K die beiden Hochenergiepeaks nicht mehr voneinander getrennt betrachten ließen. Bei allen anderen gemessenen Temperaturen war dies hingegen möglich, sodass die mit dem 600 Linien/mm Gitter aufgenommenen Spektren höherer Auflösung für die weitere Analyse verwendet werden konnten. Im rechten Teil der Abbildung 4.8 ist zu sehen, dass Quinoxalin in 1-Propanol eine ähnliche Temperaturabhängigkeit aufweist, wie in 2-MTHF. Die Abnahme der Lebensdauer findet in 1-Propanol im Verhältnis zu T_g zwar erst bei etwas höheren Temperaturen statt, allerdings führt die im Vergleich zu 2-MTHF niedrigere Fragilität 1-Propanols ($m \approx 40$ [162]) auch dazu, dass über einen größeren Temperaturbereich gemessen werden muss, um die gesamte zugängliche Dynamik aufzunehmen.

In Abbildung 4.9 sind die Solvations-Antwortfunktion $C_{\text{Solv.}}(t)$ von Quinoxalin in 1-Propanol inklusive der KWW-Auswertung gezeigt. Es wurden im Temperaturbereich von $T = 87,0$ K bis $T = 125,0$ K zwölf verschiedene Temperaturen mit einem dynamischen Bereich von bis zu vier Dekaden (0,1 ms-0,8 s) aufgenommen. Da mit steigender Temperatur die Phosphoreszenzlebensdauer des Farbstoffs τ_{QX} abnimmt, sowie gleichzeitig die Verbreiterung der Spektren zunimmt, sind die Messdaten für Temperaturen $T \geq 109,9$ K im Zeitbereich limitiert. Zur Bestimmung der Normierungswerte wurden im Falle von

⁴⁸ Diese Messungen wurden von Florian Pabst (ebenfalls AG Blochowicz) durchgeführt, der die Daten dankenswerterweise zur Verfügung gestellt hat.

⁴⁹ Typ 564, Perlform der Firma Carl Roth GmbH & Co. KG

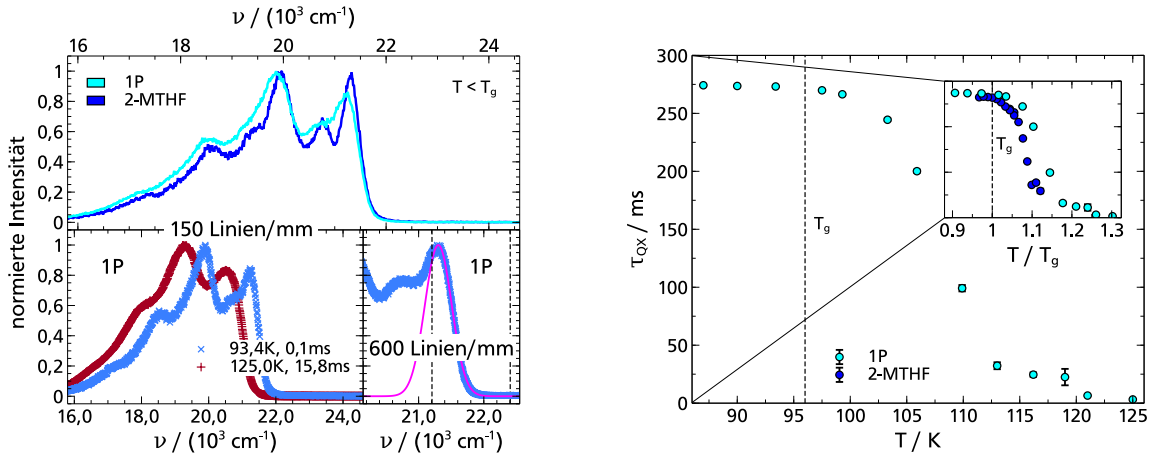


Abb. 4.8: Links: Phosphoreszenzspektren der TSD-Sonde Quinoxalin in 1-Propanol (1P). Aufgetragen ist die normierte Intensität über der Wellenzahl $\nu = 1/\lambda$. Oben: Vergleich der, mit dem 150 Linien/mm Gitter unterhalb von $T_g = 96,0 \text{ K}$ [175] aufgenommenen, Spektren in 1P und 2-MTHF. Die prinzipielle Spektrstruktur und -position ist dabei gleich, auch wenn das 1P Spektrum etwas verbreitert ist. Unten: Verdeutlichung der Stärke der gesamten spektralen Verschiebung $\Delta \nu = (551 \pm 10) \text{ cm}^{-1}$ in 1P. Während das blaue Spektrum mit dem unrelaxierten Lösungsmittel in Verbindung steht, bezieht sich das rote auf das vollkommen relaxierte Lösungsmittel. Zudem ist die exemplarische Anpassung der Hochenergieflanke mittels eines Gauß-Profiles (magenta) im entsprechenden Bereich gezeigt. Die Hochenergieflanke weist dabei eine höhere Genauigkeit auf, wenn sie mit dem 600 Linien/mm Gitter aufgenommen wurde. Rechts: Temperaturabhängigkeit der Phosphoreszenzlebensdauer Quinoxalins τ_{QX} in 1P und 2-MTHF. Für $T > T_g$ sinkt τ_{QX} mit steigender Temperatur. Dabei sind leichte Unterschiede zwischen 1P und 2-MTHF zu erkennen.

$\langle \nu(0) \rangle$ alle Messpunkte der tiefsten Temperatur verwendet, während für $\langle \nu(\infty) \rangle$ alle Messpunkte mit $t \geq 4,0 \text{ ms}$ der höchsten Temperatur genutzt wurden. Die Stärke der gesamten spektralen Verschiebung ergab sich damit zu $\Delta \nu = (551 \pm 10) \text{ cm}^{-1}$. Die Daten selbst stehen dabei im Einklang mit der einen Kurve aus der Literatur bei $T = 102,3 \text{ K}$, die über drei Dekaden gemessen wurde [124].

Bei der Betrachtung der Daten und deren Auswertung zeigt sich, dass zwei Relaxationsprozesse erkannt werden können. Der langsamere Prozess kann dabei mit einem für den α -Prozess typischen Streckungsparameter $\beta_{KWW} = 0,52 \pm 0,01$ beschrieben werden, was ein erstes Indiz dafür ist, dass ein möglicher Debye-Prozess, wenn überhaupt, nur schwach zur Solvations-Antwortfunktion $C_{\text{Solv.}}(t)$ beiträgt. Um dies zu verdeutlichen wurde in Abbildung 4.9 bei langen Zeiten, also dort wo man den Debye-Prozess erwarten würde, ein Level von 5 % eingezeichnet. Im Gegensatz zu einem Debye-Prozess erkennt man in den Daten allerdings einen β -Prozess bei kurzen Zeiten. Dieser weist eine ähnliche Stärke wie in 2-MTHF auf und wurde in der Literaturkurve, aufgrund des geringeren dynamischen Messbereichs, nicht detektiert [124]. Auch die Tatsache, dass man einen β -Prozess auflösen kann spricht dafür, dass ein denkbarer Debye-Prozess die Solvations-Antwortfunktion nicht dominiert.

Da in der Literatur behauptet wird, dass im Falle von 1-Propanol die Solvations-Antwortfunktion $C_{\text{Solv.}}(t)$ mit dem elektrischen Modul $M(t)$ zu vergleichen wäre [124] – was nur in der einfachsten Kontinuumsnäherung der Fall ist und sich zusätzlich experimentell nicht bestätigt hat (vgl. Abschnitt 2.5) – werden in Abbildung 4.10 die gemessenen Zeitdomänendaten vorgestellt, um diese anschließend mit den TSD-Da-

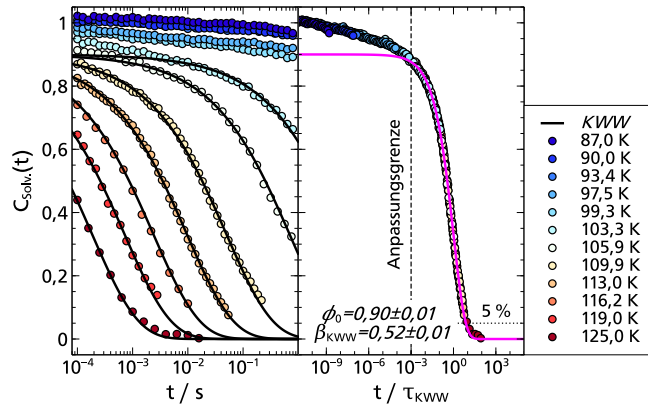


Abb. 4.9: Links: $C_{Solv}(t)$ von Quinoxalin in 1-Propanol. Die gezeigten KWWs entspringen der globalen Anpassung im Masterplot. Rechts: Masterplot von Quinoxalin in 1P. Sowohl ein α - als auch ein schwacher β -Prozess sind hierin gut erkennbar. Bis zu einem Level von 5 % kann zudem kein Debye Prozess unterschieden werden. Um den α -Prozess zu beschreiben, wurde eine KWW-Funktion an die Daten angepasst, was $\phi_0 = 0,90 \pm 0,01$ und $\beta_{KWW} = 0,52 \pm 0,01$ als Ergebnis liefert. Die Anpassungsgrenze wurde dabei so gewählt, dass der α -Prozess möglichst unabhängig vom schwachen β -Prozess beschrieben werden kann und ist zudem identisch zur Auswertung in 2-MTHF.

ten zu vergleichen. Den deutlichen Formunterschied zwischen der normierten dielektrischen Permittivität und dem normierten elektrischen Modul $M_n(t)$ erkennt man sowohl in der Zeitdomänenarstellung ($\Phi(t)$, $M_n(t)$), als auch in der entsprechenden Fourier-Transformation ($\Phi''(\nu)$, $M''(\nu)$). Dieser ist eine direkte Folge aus Gleichung (2.9), die sich in der unterschiedlichen Gewichtung, sowie der verschiedenen starken zeitlichen Trennung der Relaxationsprozesse manifestiert. Während der Debye-Prozess die dielektrische Permittivität komplett dominiert, erkennt man im elektrischen Modul die drei verschiedenen Relaxationsprozesse deutlicher. Anders ausgedrückt, ist die dielektrische Permittivität in ihrer Darstellung sensitiver auf Kreuzkorrelationen als der elektrische Modul.

Um diese BDS-Daten und zusätzlich auch die PCS-Daten [92] mit den TSD-Daten zu vergleichen, wurde analog zur TSD versucht Masterplots zu erstellen. Dies ist in Abbildung 4.11 gezeigt. Um die Masterplots unter gleichen Bedingungen wie in der TSD zu erstellen, wurden die BDS- und PCS-Daten auf das Zeitfenster der TSD reduziert (farbige Punkte) und anhand dieser Messpunkte der Masterplot konstruiert. Wie man in Abbildung 4.11 erkennen kann, konnte ein Masterplot mit den Kurven der dielektrischen Permittivität ($\Phi(t)$) und der PCS ($g_1(t)$) erstellt werden, während es mit den Kurven des elektrischen Moduls ($M_n(t)$) nicht möglich war. Beim elektrischen Modul liegt der Grund dafür in den drei, etwa gleich starken, Relaxationsprozessen, die allerdings alle eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit aufweisen. Dadurch ist keine Zeit-Temperatur-Superposition möglich und somit kann die Konstruktion eines Masterplots nicht erfolgreich sein. Ist im Gegensatz dazu einer der drei Relaxationsprozesse dominant, wie bei der dielektrischen Permittivität, die durch den Debye-Prozess dominiert wird, so kann ein Masterplot konstruiert werden. Es zeigt sich allerdings, dass dieser eine andere Form aufweist als die eingezeichnete TSD-Referenzkurve. Die gleiche Form wie die TSD-Referenzkurve hingegen kann man im PCS-Masterplot erkennen. Dieser kann erfolgreich im Bereich des α -Prozesses gebildet werden, zeigt aber leichte Abweichungen im Bereich des β -Prozesses. Diese lassen sich mit den unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten des α - und β -Prozesses erklären, die erst durch den größeren Messbereich der PCS

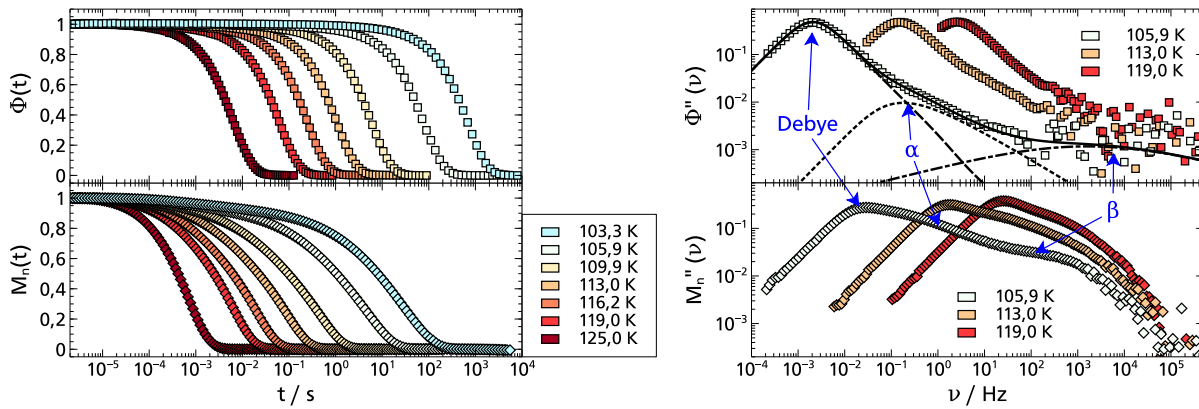


Abb. 4.10: Links: Dielektrische Zeitdomänendaten von 1-Propanol. Im oberen Teil ist die normierte Permittivität $\Phi(t)$ und im unteren Teil der normierte Modul $M_n(t)$ dargestellt. Rechts: Fourier-Transformation der links gezeigten Zeitdomänendaten bei ausgewählten Temperaturen. Die drei verschiedenen Relaxationsprozesse sind dabei markiert. Obwohl beide Darstellungen die gleichen Informationen enthalten, sind die einzelnen Prozesse unterschiedlich stark gewichtet und zeitlich getrennt. Während der Imaginärteil der normierten Permittivität $\Phi''(\nu)$ vom Debye-Prozess dominiert ist, zeigen die drei Relaxationsprozesse in $M_n''(\nu)$ eine vergleichbarere Stärke.

erkennbar werden. Auch, dass der PCS β -Prozess eine größere Stärke als der TSD β -Prozess aufweist ist nicht verwunderlich, zumal der β -Prozess in der TSD-Methode, in dem zur Verfügung stehenden, dynamischen Messbereich von vier Dekaden, nur unvollständig aufgelöst werden kann. Es ist zudem auch unklar, ob die beiden Messmethoden auf den β -Prozess überhaupt in gleicher Weise sensitiv sind. Ohnehin lässt sich die unterschiedliche Stärke auch leicht skalieren.

Nichtsdestotrotz können aus Abbildung 4.11 zwei wichtige Schlüsse gezogen werden: Erstens können die lokalen TSD-Ergebnisse, die mit dem dipolaren Farbstoff Quinoxalin in 1-Propanol erzielt wurden, am besten mit der makroskopischen, dielektrischen Permittivität verglichen werden, was mit den bisherigen Literaturerkenntnissen übereinstimmt [25, 126, 128, 135]. Dies ist zwar nicht aus der Abbildung 4.11 selbst ersichtlich, kann allerdings aber aus der Beobachtung geschlossen werden, dass die Form der PCS-Daten, die wiederum identisch mit der Form des dielektrischen α - und β -Prozesses ist [92], gut mit der Form der TSD-Daten übereinstimmt. Deshalb, und das ist die zweite Schlussfolgerung, liefert der Debye-Prozess im Fall von 1-Propanol keinen signifikanten Beitrag zur Solvations-Antwortfunktion $C_{\text{Solv.}}(t)$, was ähnlich zu den Ergebnissen der PCS-Experimente ist. Eine analoge Beobachtung lässt sich machen, wenn man die verschiedenen Antwortfunktionen bei einer Temperatur vergleicht. Abbildung 4.12 zeigt diesen Vergleich. Im Rahmen der Temperaturgenauigkeit zwischen dem PCS- und TSD-Aufbau stimmen $C_{\text{Solv.}}(t)$ und $g_1(t)$ auch in den Zeitkonstanten gut überein, während die dielektrischen Kurven, aufgrund des dort zusätzlich gemessenen Debye-Prozesses, erst bei längeren Zeiten abfallen.

Um im Folgenden die Zeitkonstanten auch quantitativ vergleichen zu können, werden die TSD-Daten mit der gleichen Auswertemethode, wie die BDS- und PCS-Daten, analysiert. Dazu werden der α - und β -Prozess jeweils über eine Verteilung von Korrelationszeiten beschrieben, um anschließend über den sogenannten Williams-Watts-Ansatz (WWA) miteinander verknüpft zu werden. Die physikalische Idee hinter diesem Ansatz ist dabei, dass die selben Moleküle am α - und β -Prozess beteiligt sind und nicht wie im Bild der *island of mobility* [55–58] verschiedene Subensembles von Molekülen für den jeweiligen

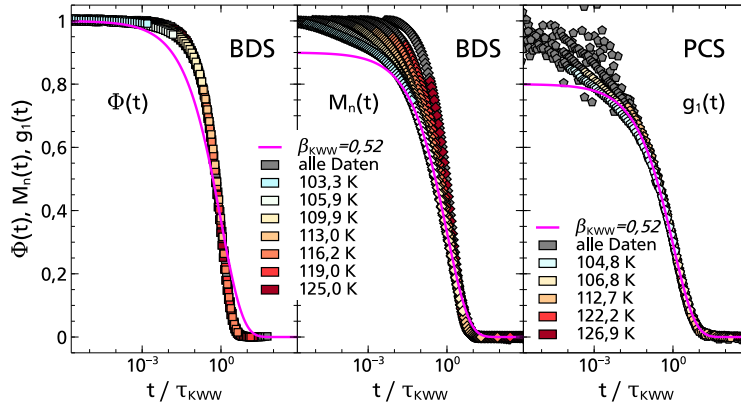


Abb. 4.11: Auf den dielektrischen Zeitdomänenfunktionen und PCS-Daten basierende Masterplots. Die farbigen Punkte entsprechen hierbei dem TSD-Zeitfenster, während die Messpunkte, die darüber hinaus gehen grau markiert sind. Es wurde jeweils anhand der farbigen Punkte versucht, analog zum Vorgehen bei der TSD-Auswertung, eine Zeit-Temperatur-Superposition zu realisieren. Zum Vergleich ist in magenta die KWW-Funktion eingezeichnet, die an die TSD-Daten angepasst werden konnte (vgl. Abb. 4.9). Die Amplitude dieser KWW-Funktion wurde dabei im linken und rechten Bild skaliert ($\phi_0 = 1$ bzw. $\phi_0 = 0,8$). Weitere Details finden sich im Text.

Prozess verantwortlich sind [176–178]. Anders ausgedrückt bedeutet dies, dass zunächst ein Teil der Relaxation auf der Zeitskala des β -Prozesses stattfindet, ehe die verbleibende Korrelation auf der Zeitskala des α -Prozesses abfällt. Basierend auf dieser physikalischen Idee ist es möglich die Gesamtrelexation im allgemeinen Fall von zeitlich nicht deutlich getrennten, sondern überlappenden – aber als statistisch voneinander unabhängig angenommenen – Relaxationsprozessen zu beschreiben. Dazu werden die Relaxationsfunktionen des α - und β -Prozesses, denen jeweils eine Verteilungen von Korrelationszeiten zugrunde liegt, wie folgt multipliziert [177, 178]:

$$\Phi_{\text{WWA}}(t) = \Phi_{\alpha}(t) [(1 - k) + k \Phi_{\beta}(t)], \quad (4.1)$$

wobei $\Phi_x(t)$ die entsprechende Relaxationsfunktion und k die relative Stärke des β -Prozesses bezeichnet. Der α -Prozess wird dabei über folgende Verteilung von Korrelationszeiten modelliert:

$$G_{\text{GG}}(\ln \tau) = N_{\text{GG}}(\alpha, \beta) e^{-(\beta/\alpha)(\tau/\tau_0)^{\alpha}} (\tau/\tau_0)^{\beta}, \quad (4.2)$$

während der β -Prozess über die folgende Verteilung von Korrelationszeiten beschrieben wird:

$$G_{\beta}(\ln \tau) = N_{\beta}(a, b) \frac{1}{b (\tau/\tau_m)^a + (\tau/\tau_m)^{-ab}}, \quad (4.3)$$

wobei die Details der einzelnen Parameter ausführlich in der Literatur diskutiert werden [92, 178]. Um nun die TSD-Daten anhand dieser Funktionen beschreiben zu können, werden die Formparameter aus der kombinierten Analyse der BDS- und PCS-Daten übernommen und lediglich die relative Stärke des β -Prozesses und Zeitkonstanten an die TSD-Daten angepasst. Das Ergebnis dieser Anpassung sowie die Arrhenius-Darstellung ist in Abbildung 4.13 gezeigt. Es ist dabei augenscheinlich (auch im Vergleich zu Abbildung 4.9), dass sowohl die KWW-Analyse, wie auch die WWA-Analyse zu den gleichen Ergeb-

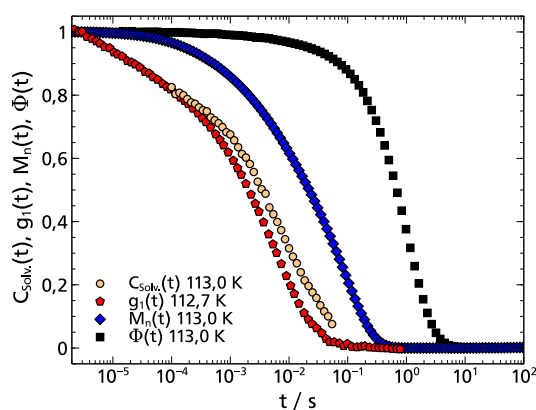


Abb. 4.12: Vergleich von TSD-Daten ($C_{Solv}(t)$), PCS-Daten ($g_1(t)$) und dielektrischen Zeitdomänendaten, sprich dem normierten elektrischen Modul $M_n(t)$, sowie der dielektrischen Permittivität $\Phi(t)$. Um unterschiedliche Stärke des β -Prozesses in TSD und PCS heraus zu skalieren, wurde die Amplitude der PCS-Daten mit dem Faktor $\phi_{0,TSD}/\phi_{0,PCS} = 0,9/0,8$ multipliziert. Man erkennt im Rahmen der Temperaturgenauigkeit eine gute Überstimmung zwischen der TSD und PCS-Kurve.

nissen für den strukturellen α -Relaxationsprozess führen. Darüber hinaus kann mit der WWA-Analyse erstmals ein TSD- β -Prozess quantitativ beschrieben werden. Alle Zeitkonstanten stimmen zudem mit den Ergebnissen der BDS- und PCS-Analyse im Rahmen der Auswertungsunsicherheit überein, sodass man abschließend festhalten kann, dass der α -Prozess in 1-Propanol in Form und Zeitkonstante unabhängig von der verwendeten Messmethode ist, also quasi ein universelles Verhalten zeigt. Unterschiede zwischen den drei Messmethoden treten allerdings in der Sensitivität auf supramolekulare Strukturen und damit auch auf Kreuzkorrelationsbeiträge auf. Während die BDS von diesen dominiert wird, zeigt sich sowohl in der PCS [92], wie auch in der TSD kein signifikanter Beitrag des Debye-Prozesses in der jeweiligen Antwortfunktion. Damit liefert Abbildung 4.7 für 1-Propanol eine gute Veranschaulichung der Messsituation, wie sie sich aus der lokalen Sicht der TSD-Methode darstellt.

4.2.2 Naphthalin in 1-Propanol

Nachdem im letzten Unterabschnitt das Verständnis der polaren TSD-Sonde Quinoxalin anhand der Untersuchung der wasserstoffbrückenbildenden Flüssigkeit 1-Propanol vertieft werden konnte und dabei die bisherigen Erkenntnisse aus der Literatur erweitert und neu interpretiert wurden, liegt der Schwerpunkt in diesem Unterabschnitt auf der unpolaren TSD-Sonde Naphthalin. Ausgangspunkt der, im Folgenden vorgestellten, Messungen in 1-Propanol, ist die Frage, ob mit Naphthalin tatsächlich lokale mechanische Messungen durchgeführt werden können und mit welcher makroskopischen Messgröße sich diese lokalen Messungen vergleichen lassen. Während TSD-Untersuchungen mit Naphthalin in verschiedenen polaren Lösungsmitteln zeigten, dass die beobachtete Verschiebung der Phosphoreszenzspektren nicht im Zusammenhang mit dipolaren Wechselwirkungen steht [109, 124], sind darüber hinausgehende Schlussfolgerungen, bezüglich der Vergleichbarkeit mit makroskopischen Messgrößen, nach den Erkenntnissen aus dem letzten Abschnitt zu hinterfragen. Aus Experimenten mit der Fluoreszenzsolvatationsdynamik hingegen weiß man, dass die Antwortfunktion dieser unpolaren Sonden mit der lokalen Scherrelaxation in Verbindung gebracht werden kann [143, 145]. Darüber hinaus konnten die experimentellen Daten mit

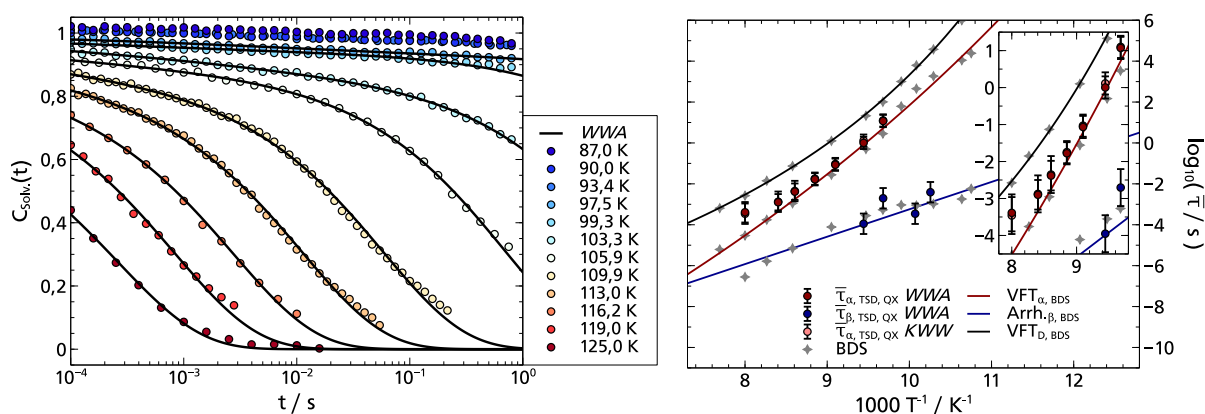


Abb. 4.13: Links: Gleiche TSD-Daten wie in Abbildung 4.9, allerdings mit einer Anpassung durch den Williams-Watts-Ansatz (WWA), der es ermöglicht den α - und β -Prozess gleichzeitig zu beschreiben. Die Formparameter wurden dabei aus einer kombinierten Auswertung von PCS- und BDS-Daten übernommen [92]. Details dazu finden sich im Text. Rechts: Arrhenius-Darstellung von 1-Propanol. Es sind die mittleren Relaxationszeiten $\bar{\tau}$ der beiden TSD-Auswertungen (KWW, WWA) über die inverse Temperatur aufgetragen. Zusätzlich eingetragen sind temperaturabhängigen BDS-Zeitkonstanten inklusive deren Anpassungen (nach Gleichung (2.6) und (2.5)), die aus einer kombinierten Auswertung von PCS- und BDS-Daten stammen [92]. Man erkennt eine gute Übereinstimmung des TSD- α - und β -Prozesses mit den BDS-Daten.

Hilfe eines viskoelastischen Kontinuummodells beschrieben werden [111, 144, 145]. Die Grundlage dieses Modells ist, dass sich das Volumen eines unpolaren Farbstoffs bei optischer Anregung ändert, wodurch Scherkräfte auf die Lösungsmittelmoleküle in unmittelbarer Nähe ausgeübt werden. Diese Scherkräfte wiederum lösen bei diesen Molekülen einen Relaxationsprozess zu einem neuen Gleichgewichtszustand aus, dessen zeitlicher Fortschritt letztendlich in der Verschiebung des Emissionsspektrums widerspiegelt wird [111]. Durch *ab initio* Simulationen weiß man im Falle von Naphthalin, dass es zu einer Volumenausdehnung im Zuge der Besetzung des Triplett-Zustands kommt [122, 123]. Daher ist es naheliegend, dass sich das beschriebene viskoelastische Modell auch auf unpolare TSD-Sonden übertragen lässt, was im Folgenden erstmals experimentell verifiziert werden soll. Da in Monohydroxyalkoholen die Trennung der Zeitskalen mechanischer und dielektrischer Messungen stärker als üblich ausgeprägt ist [24, 160, 161], eignet sich 1-Propanol als ideales Untersuchungsobjekt hinsichtlich der aufgeworfenen Fragen. Zusätzlich zu den TSD-Messungen von Naphthalin in 1-Propanol, werden auch Daten makroskopischer Scherexperimente an 1-Propanol gezeigt, mit Hilfe derer sich auch die Vorhersage des Shoving Modells für 1-Propanol überprüfen lässt.

Die Bezugsquellen des unpolaren Farbstoffs Naphthalin und des Lösungsmittels 1-Propanol, sowie deren Präparationen sind dabei identisch zu in den vorangegangenen Abschnitten. Die Farbstoff/Lösungsmittel-Konzentration beträgt $\chi_{\text{NA}} = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/mol. Der Überblick über die mit Naphthalin gemessenen Phosphoreszenzspektren ist in Abbildung 4.14 dargestellt. Das gesamte Phosphoreszenzspektrum Naphthalins in 1-Propanol, das im oberen Teil der Abbildung zu finden ist, zeigt im Vergleich zu dem – unter analogen Bedingungen aufgenommen – Spektrum in 2-MTHF lediglich einen Unterschied in der Lumineszenz des Lösungsmittels. Diese ist in 1-Propanol schwächer ausgeprägt als in 2-MTHF, was eine direkte Folge des niedrigeren Absorptionskoeffizienten von 1-Propanol ist (vgl. hierzu Abb. 3.4). Analog zu den in

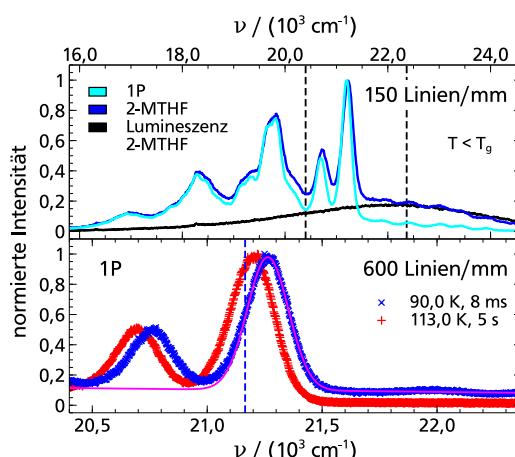


Abb. 4.14: Phosphoreszenzspektren der TSD-Sonde Naphthalin. Aufgetragen ist die normierte Intensität über der Wellenzahl $\nu = 1/\lambda$. Oben: Vergleich der in 1-Propanol und 2-MTHF unterhalb von T_g mit dem 150 Linien/mm Gitter aufgenommenen Spektren. Es fällt auf, dass sich beide Spektren lediglich durch die, in 1-Propanol weniger stark ausgeprägte, Lumineszenz des Lösungsmittels unterscheiden. Zwischen den gestrichelten Linien befindet sich der im unteren Bild dargestellte Messbereich. Unten: Während das blaue Spektrum mit dem unrelaxierten Lösungsmittel in Verbindung steht, bezieht sich das rote auf das vollkommen relaxierte Lösungsmittel. Zudem ist die exemplarische Anpassung der Hochenergieflanke mittels eines Gauß-Profiles (magenta) im entsprechenden Bereich gezeigt. Der Unterschied in der spektralen Position beider Spektren gibt die Stärke der gesamten spektralen Verschiebung $\Delta \nu_{\text{OX}} = (60,9 \pm 2,2) \text{ cm}^{-1}$ an.

2-MTHF aufgenommenen Spektren lassen sich auch die in 1-Propanol mit Naphthalin aufgenommenen Spektren mit Hilfe des 600 Linien/mm Gitters auswerten. Die gesamte spektrale Verschiebung beträgt dabei $\Delta \nu_{\text{NA}} = (60,9 \pm 2,2) \text{ cm}^{-1}$ und somit $\sim 11\%$ des Wertes von Quinoxalin in 1-Propanol, was damit begründet werden kann, dass Naphthalin als unpolarer Farbstoff nicht auf dipolare Eigenschaften des Lösungsmittels sensitiv ist [109, 124]. Sowohl die hier gezeigten Spektren, als auch die gesamte spektrale Verschiebung $\Delta \nu$ ist im Einklang mit der Literatur [124]. Letztere zeigt auch, warum es messtechnisch herausfordernd ist mit unpolaren Farbstoffen Datensätze mit hoher Qualität zu generieren. Ähnliches findet sich im Übrigen auch bei Fluoreszenzfarbstoffen, wo unpolare Farbstoffe eine gesamte spektrale Verschiebung von $(100 - 150) \text{ cm}^{-1}$ aufweisen, während sie bei polaren Farbstoffen $(1000 - 3000) \text{ cm}^{-1}$ beträgt [145].

Die aus den Phosphoreszenzspektren resultierenden Solvations-Antwortfunktionen $C_{\text{Solv.}}(t)$ sind in Abbildung 4.15 dargestellt. Es wurden im Temperaturbereich von $T = 90,0 \text{ K}$ bis $T = 113,0 \text{ K}$ acht verschiedene Temperaturen mit einem dynamischen Bereich von drei Dekaden (8 ms-5 s) aufgenommen. Die Daten stehen hierbei im Einklang mit der einen in der Literatur gezeigten Kurve bei $T = 102,3 \text{ K}$ [124]. Zur Bestimmung der Normierungsfaktoren $\langle \nu(0) \rangle$ und $\langle \nu(\infty) \rangle$ wurden alle Messpunkte der tiefsten, sowie alle Messpunkte mit $t \geq 50 \text{ ms}$ der höchsten Temperatur herangezogen. Da sich die Phosphoreszenzlebensdauer Naphthalins τ_{NA} über den gesamten Temperaturbereich ausgehend von $\tau_{\text{NA}}(90,0 \text{ K}) = (2,56 \pm 0,02) \text{ s}$ näherungsweise linear um lediglich $\sim 20\%$ reduzierte, konnte bei allen Temperaturen der vollständige dynamische Bereich von drei Dekaden aufgenommen werden. Bei der Betrachtung der Daten an sich, sowie deren Auswertung anhand einer KWW-Funktion zeigt sich, dass neben dem domi-

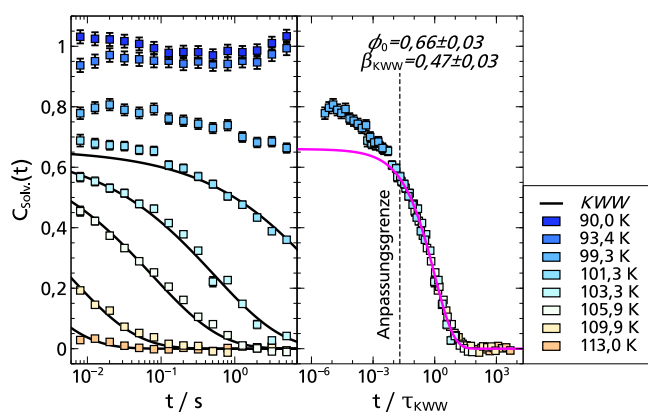


Abb. 4.15: Links: $C_{\text{Solv.}}(t)$ von Naphthalin in 1-Propanol. Die gezeigten KWWs entspringen der globalen Anpassung im Masterplot. Rechts: Masterplot von Naphthalin in 1-Propanol. Sowohl ein α - als auch ein starker β -Prozess sind hierin gut erkennbar. Um den α -Prozess wurde eine KWW-Funktion an die Daten angepasst, was $\phi_0 = 0,66 \pm 0,03$ und $\beta_{\text{KWW}} = 0,47 \pm 0,03$ als Ergebnis liefert. Die Anpassungsgrenze wurde dabei so gewählt, dass der α -Prozess möglichst unabhängig vom starken β -Prozess beschrieben werden kann.

nanten α -Prozess, der mit einem typischen Streckungsparameter von $\beta_{\text{KWW}} \approx 0,5$ beschrieben werden kann, auch ein starker β -Prozess sichtbar ist. Dieser ist deutlich stärker als bei der Vermessung 2-MTHFs mit Naphthalin, wie auch 1-Propanols mit Quinoxalin. Er überschreitet sogar die Stärke des β -Prozesses in D-Sorbitol, dem bislang stärksten dokumentierten TSD- β -Prozess [135].

Stellt man die hier gezeigten Solvations-Antwortfunktionen $C_{\text{Solv.}}(t)$ von Naphthalin zusammen mit denen von Quinoxalin in 1-Propanol dar, so werden die Unterschiede deutlich (vgl. hierzu Abbildung 4.16). Die Relaxationszeiten unterscheiden sich dabei um einen Faktor von $9,2 \pm 1,5$, während der Anteil des β -Prozesses an der $C_{\text{Solv.}}(t)$ bei der Messung mit Naphthalin etwa dreimal so groß ist, wie in der Messung mit Quinoxalin. Da dieser Effekt bei der Auswertung der einen Messkurve je Farbstoff, die in der Literatur gezeigt wurde [124], nicht berücksichtigt ist, unterscheiden sich die Ergebnisse der Analyse, obgleich die Daten selbst konsistent zueinander sind. Da die hier vorliegende Separation der Zeitskalen auch in makroskopischen, dielektrischen und mechanischen Experimenten an Monohydroxyalkoholen gefunden wird [24, 160, 161] und dabei die Zeitskalen des dielektrischen α -Prozesses mit der polaren TSD-Sonde Quinoxalin übereinstimmen (vgl. Abschnitt 4.2.1), kann diese Beobachtung als qualitatives Indiz gewertet werden, dass die mit Naphthalin gemessene mechanische Solvation mit den Messgrößen makroskopischer Scherexperimente vergleichbar ist.

Um diese Verbindung auch quantitativ untersuchen zu können, werden Daten des makroskopischen Schermoduls für 1-Propanol benötigt, was aufgrund der tiefen Temperaturen eine experimentelle Herausforderung darstellt. Im Rahmen einer internationalen Kooperation konnten dennoch solche Scherrelaxationsdaten eigens für diesen Vergleich von Tina Hecksher⁵⁰ aufgenommen und mit Hilfe eines elektrischen Ersatzschaltbildmodells beschrieben werden. Details zur verwendeten Schermesstechnik (dreischiebiger piezokeramischer Scherwandler) und zum elektrischen Ersatzschaltbildmodell finden sich hierzu in der Literatur [95–98, 179]. Zur Validierung konsistenter Temperaturwerte zwischen den TSD-Daten und denen des makroskopischen Schermoduls, wurden zusätzlich (makroskopische) dielektrische Messun-

⁵⁰ Roskilde University, DK-4000 Roskilde, Dänemark

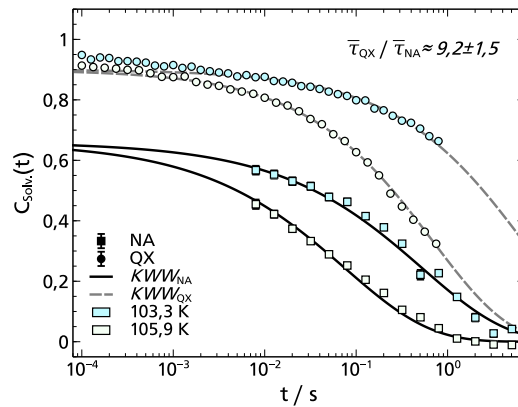


Abb. 4.16: Vergleich der mit den TSD-Sonden Naphthalin und Quinoxalin in 1-Propanol gemessenen Solvations-Antwortfunktionen $C_{\text{Solv}}(t)$. Zusätzlich zu den Kurven sind auch die entsprechenden KWW-Anpassungen gezeigt. Die Unterschiede in den Relaxationzeiten, sowie in der Stärke des β -Prozess sind gut erkennbar.

gen an der selben Probe, in identischer Messumgebung, direkt nach der jeweiligen Schermodulmessung durchgeführt. Aus dem Vergleich dieser Messungen mit den zuvor gezeigten dielektrischen Messungen – deren Temperatur ja analog zu den TSD-Messungen kalibriert wurde (s. Abschnitt 3.2) – konnte die absolute Temperaturgenauigkeit $\Delta T \leq 0,5 \text{ K}$ zwischen allen Messaufbauten bestimmt werden. Die Daten selbst sind in Abbildung 4.17 dargestellt. Gezeigt ist der Imaginärteil $G''(\nu)$ des komplexen Schermoduls $G^*(\nu) = G'(\nu) + iG''(\nu)$ bei acht verschiedenen Temperaturen im Frequenzbereich von $10^{-3} - 10^4 \text{ Hz}$. Zum Vergleich ist zusätzlich der Imaginärteil $\epsilon''(\nu)$ der dielektrischen Permittivität $\epsilon^*(\nu) = \epsilon'(\nu) - i\epsilon''(\nu)$, die im selben Aufbau an der selben Probe gemessen wurde, dargestellt. Die Unterschiede zwischen $G''(\nu)$ und $\epsilon''(\nu)$ sind dabei schnell ersichtlich. Während der $\epsilon''(\nu)$ vom Deybe-Prozess dominiert wird, zeigt $G''(\nu)$ lediglich die strukturelle α -Relaxation, sowie einen β -Prozess. Dieser β -Prozess ist dabei in $G''(\nu)$ wesentlich ausgeprägter als in $\epsilon''(\nu)$ und im Vergleich zu bisherigen Schermodulmessungen an ähnlichen Systemen vergleichsweise stark [24, 160, 161, 179].

Vergleicht man die Zeitskalen der, in Abbildung 4.17 gezeigten, mechanischen Schermoduldaten, welche man durch Anpassung des elektrischen Ersatzschaltbildmodells erhält, mit der Relaxationszeit des TSD- α -Prozesses für Naphthalin, so kann man eine gute Übereinstimmung erkennen, wie der linke Teil von Abbildung 4.18 verdeutlicht. Sowohl die mit Naphthalin gemessenen α -Prozess-Zeitkonstanten als auch die des makroskopischen Schermoduls sind hierbei um einen Faktor von ~ 10 schneller als die mit Quinoxalin gemessenen Zeitkonstanten des α -Prozesses bzw. diejenigen aus der BDS.

Noch viel deutlicher treten die Gemeinsamkeiten zwischen den Solvations-Antwortfunktionen $C_{\text{Solv}}(t)$ und dem makroskopischen Schermodul hervor, wenn man diese direkt in der Zeitdomäne miteinander vergleicht. Dazu wird zunächst $G^*(\nu)$ anhand der angepassten Funktion auf die Temperaturen der TSD-Daten interpoliert. Anschließend wird anhand von Gleichung (2.23) über eine Variante des Filon-Algorithmus [180, 181] die inverse Fourier-Transformation durchgeführt (kurz: Filon-Transformation), um $G(t)$ zu erhalten. Nach abschließender Skalierung aller so erhaltenen $G(t)$ Kurven mit demselben Faktor – für 1-Propanol $\sim 1,35 \text{ GPa}^{-1}$ – lassen sich beide Datensätze miteinander vergleichen. Dieser Vergleich ist im rechten Teil der Abbildung 4.18 dargestellt. Ihm kann man entnehmen, dass nicht nur die Zeitkonstanten, sondern auch die Form der strukturellen α -Relaxation, sowie das Stärkenverhältnis des α - zu β -Prozesses

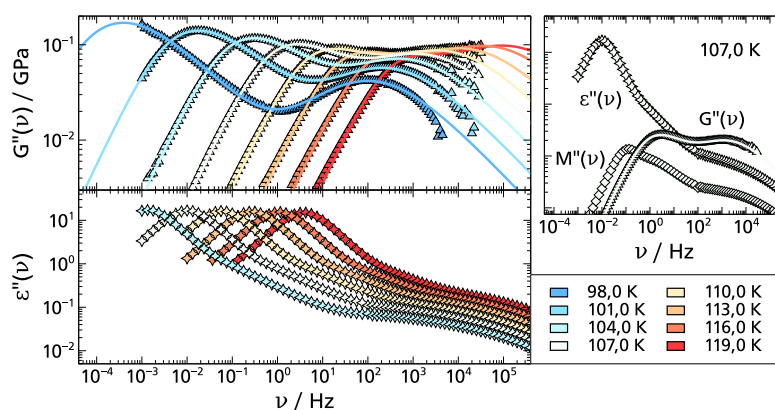


Abb. 4.17: Vergleich mechanischer und dielektrischer Spektroskopiedaten in der Frequenzdomäne. Die Daten stammen von derselben Probe und wurden in der gleichen Messumgebung, also auch bei gleichen Temperaturen aufgenommen. Oben: Imaginärteil $G''(\nu)$ des gemessenen (mechanischen) Schermoduls, der mit einem elektrischen Ersatzschaltbildmodell angepasst wurde [179]. Unten: Imaginärteil $\epsilon''(\nu)$ der gemessenen dielektrischen Permittivität. Rechts ist ein direkter Vergleich der bei $T = 107,0\text{ K}$ aufgenommenen Spektren gezeigt, wobei die aus der gemessenen dielektrischen Permittivität berechnete Moduldarstellung $M''(\nu)$ zu Vergleichszwecken ebenfalls abgebildet ist.

in beiden Methoden, über alle Temperaturen hinweg, identisch ist. Dies bedeutet letztendlich, dass sich die gemessene Solvations-Antwortfunktionen $C_{\text{Solv.}}(t)$ vom makroskopischen Schermodul nur durch einen konstanten Faktor unterscheidet. Folglich ist die unpolare TSD-Sonde Naphthalin auf die lokalen elastischen Eigenschaften der umgebenden Lösungsmittelmoleküle sensitiv, was sich wiederum mit den Aussagen des viskoelastischen Kontinuummodell deckt, welches für Fluoreszenzfarbstoffe entwickelt wurde [111, 144, 145]. Basierend auf diesem erstmals für eine TSD-Sonden experimentell gefundenen Zusammenhang, können die zu Beginn dieses Abschnitts aufgeworfenen Fragen vollständig beantwortet werden, sodass es gerechtfertigt ist bei der Verwendung der unpolaren TSD-Sonde Naphthalin von „mechanischer Solvation“ zu sprechen. Die dazu passende makroskopische Vergleichsgröße ist dabei der dynamische Schermodul, womit ein Analogon zum zuvor entdeckten Zusammenhang zwischen der dipolaren TSD-Sonde Quinoxalin und der dielektrischen Permittivität gefunden werden konnte.

Aus theoretischer Sicht ist dabei allerdings (noch) nicht klar, warum die makroskopischen, elastischen Eigenschaften eine einfache Mittelung der lokalen, elastischen Eigenschaften darstellen. Obwohl dieser Zusammenhang zunächst trivial erscheinen mag, ist im Allgemeinen das Gegenteil der Fall [182–185]. Grund dafür ist, dass bei einer räumlichen Mittelung über einen nennenswerten Bereich die Gesamtelastizität eines dynamisch heterogenen Materials von perkolierenden Strukturen harten Materials (langsame Dynamik) dominiert wird, während weichere Subensembles (schnellere Dynamik) für die Gesamtelastizität nur eine untergeordnete Rolle spielen. Damit ergeben sich aus obigem Befund Einschränkungen für zukünftige theoretische Modelle, die dynamische Heterogenitäten beschreiben möchten, da zumindest in 1-Propanol nahe der Glasübergangstemperatur die elastischen Eigenschaften räumlich nicht gänzlich unkorreliert sein können.

Ein zweiter offener Punkt, der durch obige Ergebnisse zu Tage tritt und noch näher beleuchtet werden muss, betrifft die Erkenntnis, dass die makroskopische Vergleichsgröße zur lokalen Messung mit der unpolaren TSD-Sonde Naphthalin eine Größe in der Moduldarstellung ist, während es sich hingegen bei

einer lokalen Messung mit der dipolaren TSD-Sonde Quinoxalin um eine Größe in der Permittivitätsdarstellung handelt. Auch wenn eine letztendliche Klärung des Sachverhalts noch aussteht, lohnt es sich im Lichte dieser Erkenntnis den Vergleich der beiden TSD-Sonden – sowohl in 1-Propanol als auch in 2-MTHF – auch in diesem Zusammenhang zu bewerten. Während $\bar{\tau}_{\text{QX}}/\bar{\tau}_{\text{NA}}$ in 1-Propanol $\sim 9,2$ beträgt, ist der Unterschied zwischen den, mit beiden TSD-Sonden gemessenen, Zeitkonstanten des α -Prozesses in 2-MTHF mit $\sim 1,3$ deutlich geringer (man vergleiche hierzu die Abbildungen 4.6 und 4.16). Nimmt man nun an, dass die Zeitkonstanten des α -Prozesses des (mechanischen) Schermoduls und des elektrischen Moduls in erster Näherung gleich sind – was zumindest nach Abbildung 4.17 für 1-Propanol gerechtfertigt ist – so ist damit der Unterschied in den Zeitkonstanten vor allem darauf zurückzuführen, dass mit Quinoxalin ein lokales Permittivitätsexperiment durchgeführt wird, während es mit Naphthalin ein lokales Modalexperiment ist. Es gelten somit in erster Näherung die Zusammenhänge aus Gleichung (2.16). Setzt man den vorausgegangenen Überlegungen folgend $\tau_{\epsilon}/\tau_{\text{M}} \approx \bar{\tau}_{\text{QX}}/\bar{\tau}_{\text{NA}}$ in diese Gleichung ein, so ergibt sich basierend auf den TSD-Daten im Falle von 1-Propanol für den α -Prozess $\epsilon_{\text{s}}/\epsilon_{\infty} \approx 3$. Dieser Wert stimmt dabei in guter Näherung mit den Daten aus der dielektrischen Spektroskopie überein [92]. Wird hingegen die gesamte Relaxationsstärke betrachtet, erhält man einen Wert von $\epsilon_{\text{s}}/\epsilon_{\infty} \approx 27$ [38, 92, 114], was sich mit dem in 1-Propanol dominanten Debye-Prozess bzw. den Kreuzkorrelationsbeiträgen erklären lässt. Folgt man dieser Argumentation auch für 2-MTHF, so erhält aus den TSD-Daten für den α -Prozess in analoger Weise $\epsilon_{\text{s}}/\epsilon_{\infty} \approx 1,2$. Verglichen mit 1-Propanol ist die relative Stärke des α -Prozesses somit geringer, da $\epsilon_{\text{s}, 2\text{-MTHF}} \approx \epsilon_{\text{s}, 1\text{P}} \approx 3$ gilt [38, 114]. Betrachtet man auch im Falle von 2-MTHF die gesamte Relaxationsstärke, ergibt sich $\epsilon_{\text{s}}/\epsilon_{\infty} \approx 6,3$ [38, 114]. Dies bedeutet, dass – unter obigen Annahmen – der in der TSD messbare α -Prozess die gesamte Relaxationsstärke nicht erklären kann. Dieser Befund kann in Analogie zu 1-Propanol folglich als Hinweis verstanden werden, dass auch in 2-MTHF Kreuzkorrelationsbeiträge eine Rolle spielen müssen, um die gesamte Relaxationsstärke beschreiben zu können. Die vorhandenen, wenn auch nicht allzu großen, Unterschiede in der spektralen Form von BDS- und PCS-Messungen deuten – analog zu den Erkenntnissen von Glycerin [37] – ebenfalls darauf hin, dass Kreuzkorrelationsbeiträge auch in 2-MTHF nicht vernachlässigbar sind [75]. Da es 2-MTHF als van-der-Waals-Flüssigkeit nicht möglich ist Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden⁵¹, sondern es lediglich als Wasserstoffbrückenakzeptor fungieren kann, muss die Ursache der Kreuzkorrelationsbeiträge eine andere sein. Nach theoretischen Überlegungen können Kreuzkorrelationsbeiträge auch eine Folge von (langreichweitigen) Dipol-Dipol-Wechselwirkungen sein und zu einem zusätzlichen Prozess führen, der auf einer langsameren Zeitskala als der α -Prozess relaxiert, ohne dass dabei Wasserstoffbrückenbindungen involviert sein müssen [186]. Die relevante Größe ist in diesem Zusammenhang der Kirkwood-Fröhlich-Korrelationsfaktor g_{K} (vgl. Gleichung (2.11)). Immer wenn $g_{\text{K}} > 1$ gilt, so erhält man nach der Theorie zusätzlich zum α -Prozess einen Kreuzkorrelationsprozess bei langen Zeiten [186]. Obwohl für 2-MTHF häufig $g_{\text{K}} \approx 1$ angegeben wird, hängt der Wert stark von den präparativen und experimentellen Umständen ab [163, 187–189], sodass es denkbar ist, dass auch in 2-MTHF (langreichweitige) Dipol-Dipol-Wechselwirkungen für Kreuzkorrelationsbeiträge sorgen. Aufgrund der guten Übereinstimmung der mit Quinoxalin gemessenen TSD-Zeitkonstanten mit den BDS-Zeitkonstanten [128], sowie den nicht allzu großen Unterschieden in der spektralen Form der BDS- und PCS-Messungen [75], ist im Fall von 2-MTHF zu erwarten, dass die zeitliche Separation des zusätzlichen Kreuzkorrelationsprozesses vom α -Prozess gering ausfällt.

⁵¹ Streng genommen kann es lediglich keine klassischen H-Brücken ausbilden, an denen zwei Sauerstoffatome beteiligt sind. Schwächere H-Brücken über bspw. Kohlenstoffatome sind hingegen möglich [173].

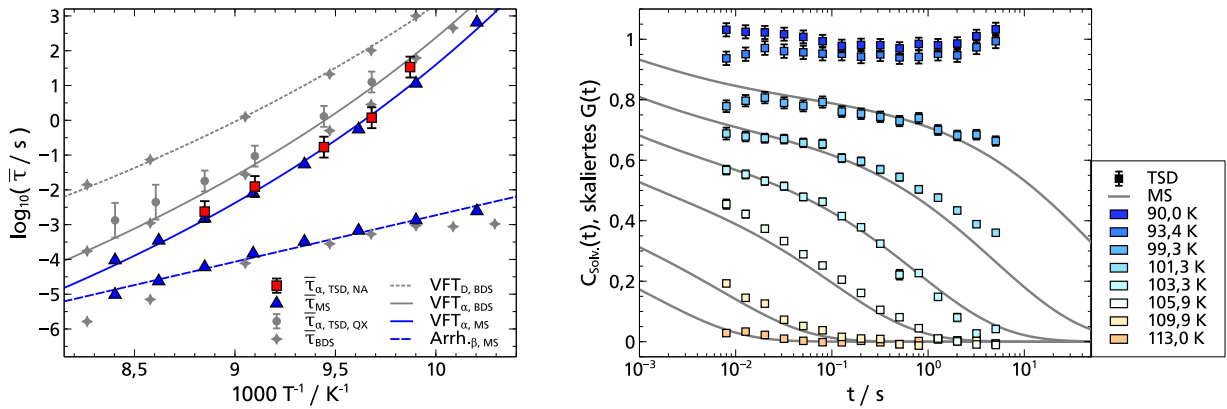


Abb. 4.18: Links: Arrhenius-Darstellung von 1-Propanol. Es sind die mittleren Relaxationszeiten $\bar{\tau}$ aus der Analyse des unpolaren TSD-Sonde Naphthalin sowie der makroskopischen Schermodulmessungen (MS) inklusive deren Anpassungen über die inverse Temperatur aufgetragen. Zusätzlich eingetragen sind die temperaturabhängigen BDS-Zeitkonstanten, sowie die mit der TSD-Sonde Quinoxalin gemessenen α -Relaxationszeiten. Man erkennt vor allem eine gute Übereinstimmung der Zeitkonstanten aus der makroskopischen Schermodulmessung und der lokalen mechanischen Solvationsmessung mittels Naphthalin. Die polaren TSD-Daten, sowie BDS-Daten weisen eine dazu etwa gleiche Temperaturabhängigkeit auf, allerdings um einen Faktor ~ 10 langsamer. Rechts: Vergleich der Naphthalin-TSD-Daten mit dem invers Fourier-transformierten und skalierten Schermodul $G(t)$. Dazu wurde $G(t)$ auf die Temperaturen der TSD-Daten interpoliert. Man erkennt, dass im Rahmen der experimentellen Unsicherheit nicht nur die Zeitkonstanten, sondern auch die Form der Strukturrelaxation, sowie das Stärkenverhältnis des α - zu β -Prozesses in beiden Methoden identisch sind. Insgesamt bedeutet das, dass die mit Naphthalin lokal gemessene mechanische Solvation das gleiche dynamische Scherverhalten aufweist, das auch mit makroskopischen Schermessungen zugänglich ist.

Zum Schluss soll noch geklärt werden, inwiefern diese Ergebnisse für das Shoving Modell von Bedeutung sind. Wie in Abschnitt 2.1 erläutert wurde, handelt es sich bei dem Shoving Modell um ein elastisches Modell auf molekularer Ebene, mit dem das nicht-Arrhenius-förmige Verhalten der Relaxationsdynamik nahe der Glasübergangstemperatur T_g erklärt werden kann. Nach Gleichung (2.7) verknüpft dieses Modell die Relaxationszeit τ_α mit dem instantanen Schermodul G_∞ . Da es sich um ein mikroskopisches Modell handelt, ist auch der instantane Schermodul G_∞ eine lokale Größe, wodurch sie experimentell schwer zugänglich ist. Demzufolge wurde bisher die experimentelle Überprüfung des Shoving Modells hauptsächlich mit makroskopischen Messungen durchgeführt, die in vielen Fällen, wenn auch nicht allen, eine nicht-Arrhenius-förmige Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten zeigten [30, 50–53, 190]. Eine Möglichkeit zur Überprüfung des Shoving Modells ist zunächst anzunehmen, dass der makroskopisch zugängliche instantane Schermodul $G_{\infty, \text{makro}}(T)$ proportional zum lokalen (mikroskopischen) instantanen Schermodul $G_{\infty, \text{mikro}}(T)$ ist. Unter dieser Annahme kann dann Gleichung (2.7) an $G_\infty(T)$ und $\tau_\alpha(T)$, welche sich mit makroskopischen Scherexperimenten bestimmen lassen, angepasst werden. Ele-

ganter als die direkte Anpassung von Gleichung (2.7) an die Messdaten, ist allerdings die Vorhersage des Shoving Modells durch eine passende Skalierung in folgende Form zu bringen [51, 53]:

$$\log[\tau_\alpha(T)] = \log\left[\frac{\tau_\alpha(T_g)}{\tau_0}\right] \frac{G_\infty(T)}{T} \frac{T_g}{G_\infty(T_g)} + \log[\tau_0] = \log\left[\frac{\tau_\alpha(T_g)}{\tau_0}\right] X + \log[\tau_0]. \quad (4.4)$$

Definiert man $\tau_\alpha(T_g) = 1000$ s, sowie einen physikalisch plausiblen Vorfaktor $\tau_0 = 10^{-14}$ s, so ergibt sich als Vorhersage des Shoving Modells ohne freie Anpassungsparameter [51, 53]:

$$\log[\tau_\alpha(T)] = 17X - 14, \quad (4.5)$$

wobei X über Gleichung (4.4) definiert ist. Die Überprüfung des Shoving Modells anhand der, aus dem makroskopischen Scherexperiment stammenden, Daten von 1-Propanol ist in Abbildung 4.19 gezeigt. Man erkennt, wie bereits zuvor in Abbildung 4.18, das nicht-Arrhenius-förmige Verhalten, wenn die Relaxationszeit des Scher- α -Prozesses $\bar{\tau}_{\alpha,MS}$ über T_g/T aufgetragen ist. Die Auftragung von $\bar{\tau}_{\alpha,MS}$ über X zeigt hingegen eine gute Übereinstimmung mit der Vorhersage des Shoving Modells. Damit lässt sich das nicht-Arrhenius-förmige Verhalten der Relaxationszeit des α -Prozesses in 1-Propanol mit Hilfe des Shoving Modells erklären.

Da zudem der Vergleich zwischen den mit Naphthalin aufgenommenen TSD-Daten und dem makroskopischen Schermodul offenbarte, dass nicht nur die Zeitkonstanten, sondern auch die Form der strukturellen α -Relaxation, sowie das Stärkenverhältnis zwischen α - zu β -Prozesses sehr gut übereinstimmen, konnte die Grundannahme $G_{\infty, \text{makro}}(T) \propto G_{\infty, \text{mikro}}(T)$, die der Überprüfung des Shoving Modells anhand des makroskopischen Schermoduls zu Grunde liegt, erstmals experimentell validiert werden. Auch wenn kommende theoretische Arbeiten erst noch klären müssen, warum die makroskopischen, elastischen Eigenschaften eine einfache Mittelung der lokalen, elastischen Eigenschaften darstellen, so verleiht diese Erkenntnis dem bisherigen Vorgehen zur Überprüfung des Shoving Modells eine Glaubhaftigkeit, die über die bisherigen empirischen Befunde hinausgeht.

4.2.3 Quinoxalin in Phenyl-1-Propanolen

Nachdem sich bei 1-Propanol gezeigt hat, dass sich der mit BDS, PCS und TSD (unter Verwendung des polaren Farbstoffs Quinoxalin) gemessene α -Prozess sowohl in Zeitkonstanten, wie auch Formparametern identisch beschreiben lässt, bietet sich im nächsten Schritt an, die Grenzen dieser Vorgehensweise auszuloten. Dazu eignen sich die Phenyl-1-Propanole als Lösungsmittel, da sie zum einen 1-Propanol ähnlich sind, zudem aber den namensgebenden, aber unpolaren Phenylring besitzen, welcher die optische Anisotropie und damit die in der PCS detektierte Intensität dominiert [89, 93]. Somit ist zu erwarten, dass die PCS vorzugsweise dessen Dynamik misst, während die TSD aus Polaritätsgründen, analog zu 1-Propanol, weiterhin auf die lokale Dynamik nahe der OH-Gruppe sensitiv ist. Zusätzlich sorgt der Phenylring für höhere Glasübergangstemperaturen, sodass auch aus messtechnischer Sicht die Möglichkeiten der TSD-Methode weiter ausgelotet werden können.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit der TSD unter Verwendung der TSD-Sonde Quinoxalin 2-Phenyl-1-Propanol (2P1P) und 3-Phenyl-1-Propanol (3P1P) vermessen. Abbildung 4.20 zeigt die Strukturformeln der beiden Lösungsmittel und zu Vergleichszwecken erneut die des verwendeten polaren Farbstoffs. Sowohl 2P1P (97 %), das eine Glasübergangstemperatur von $T_g \approx 195$ K besitzt, als auch 3P1P (98 %) mit

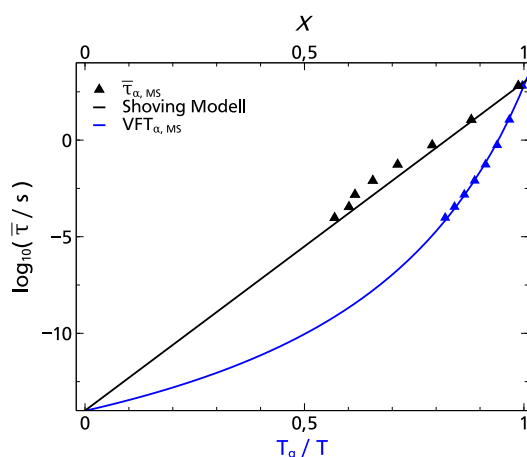


Abb. 4.19: Test des Shoving Modells für 1-Propanol. Wird die Relaxationszeit des Scher- α -Prozesses $\bar{\tau}_{\alpha,MS}$ über der inversen Temperaturskala T_g/T aufgetragen, so erkennt man das nicht-Arrhenius-förmige Verhalten. Werden dieselben Daten als Funktion von X dargestellt, so folgen sie der Vorhersage des Shoving Modells.

$T_g \approx 178\text{ K}$ wurde von Sigma Aldrich bezogen und vor der Verwendung mit einem 200 nm Filter gefiltert. Die Farbstoff/Lösungsmittel-Konzentration beträgt in beiden Fällen $\chi_{QX} = 2 \cdot 10^{-4}\text{ mol/mol}$.

Die zunächst mit Hilfe des 150 Linien/mm Gitters aufgenommenen Phosphoreszenzspektren unterhalb von T_g führen im Vergleich zu einem unter analogen Bedingungen aufgenommenen Spektrum in 1-Propanol bereits zu zwei Erkenntnissen (vgl. Abb. 4.21 oben). Zum einen erkennt man, dass das Phosphoreszenzspektrum von Quinoxalin in 2P1P um $\sim 2600\text{ cm}^{-1}$, das entspricht ca. 54 nm, blauverschoben ist und zudem einen weiteren Peak bei $\sim 25500\text{ cm}^{-1}$, sprich ca. 392 nm aufweist. Aufgrund ähnlicher Beobachtungen in der untersuchten Lithiumchlorid-Wasser-Mischung (vgl. Abb. 3.3), dürfte der Grund hierfür sein, dass Lösungsmittel und Farbstoff wechselwirken. Als zusätzliche Folge einer solchen Wechselwirkung konnte, sowohl bei 2P1P als auch bei der untersuchten Lithiumchlorid-Wasser-Mischung, eine zeitabhängige Blauverschiebung (statt der üblichen Rotverschiebung) der Phosphoreszenzspektren beobachtet werden, deren Ausprägung mit zunehmender Temperatur schwächer wird. Da im Gegensatz zur Lithiumchlorid-Wasser-Mischung keine Ionen vorliegen, ist im Fall von 2P1P naheliegend, dass die π -Elektronensysteme des Lösungsmittels (der Phenylring) und des Farbstoffs wechselwirken. Aus Berechnungen basierend auf der Dichte-Funktional-Theorie ist bekannt, dass der Abstand der π -Elektronensysteme eine wesentliche Rolle für energetisch günstigere Lagen der beteiligten Systeme zueinander spielt [191]. Da anzunehmen ist, dass sich das Farbstoffmolekül in der Nähe der OH-Gruppe befindet, ist somit der Abstand der π -Elektronensysteme bei 2P1P geringer als bei 3P1P. Im Falle von 2P1P ist dadurch das Wechselwirkungspotential zwischen den π -Elektronensystemen attraktiv. Bei 3P1P hingegen deutet die nicht vorhandene spektrale Verschiebung darauf hin, dass kein (bzw. nur ein vernachlässigbares) attraktives Wechselwirkungspotential zwischen den π -Elektronensystemen vorliegt. Somit ist 2P1P für weitere Solvationsuntersuchungen nicht geeignet, 3P1P hingegen schon. Die zweite Beobachtung, die man bei der Betrachtung der Spektren in Abbildung 4.21 machen kann, ist die Verbreiterung des in 3P1P aufgenommen Spektrums im Vergleich zu dem in 1P aufgenommenen Spektrum. Gleichzeitig ist aber die prinzipielle Struktur des Spektrums erhalten. Somit lässt sich diese Spektrumsverbreiterung darauf zurückführen, dass das mit der TSD zugängliche Messfenster bei 3P1P bei höheren Temperaturen zu

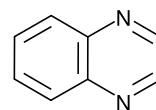
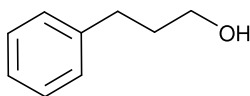
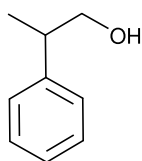


Abb. 4.20: V.l.n.r.: 2-Phenyl-1-Propanol (2P1P), 3-Phenyl-1-Propanol (3P1P) und Quinoxalin (QX).

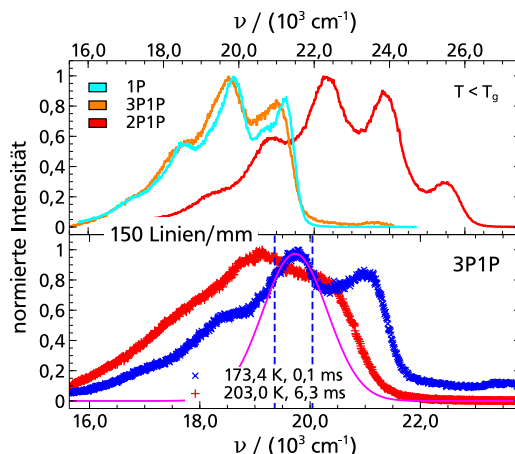


Abb. 4.21: Mit dem 150 Linien/mm Gitter aufgenommene Phosphoreszenzspektren der TSD-Sonde Quinoxalin. Aufgetragen ist die normierte Intensität über der Wellenzahl $\nu = 1/\lambda$. Oben: Vergleich der in 1P, 2P1P und 3P1P unterhalb von T_g aufgenommenen Spektren. Es fällt auf, dass das in 2P1P aufgenommene Spektrum blauverschoben zu den beiden anderen Spektren ist und eine zusätzliche Struktur aufweist. Zudem beobachtet man im Vergleich zu dem in 1P aufgenommenen Spektrum eine Verbreiterung der in 2P1P und 3P1P aufgenommenen Spektren. Unten: Verdeutlichung der Stärke der gesamten spektralen Verschiebung $\Delta\nu = (587 \pm 14) \text{ cm}^{-1}$ in 3P1P. Während das blaue Spektrum mit dem unrelaxierten Lösungsmittel in Verbindung steht, bezieht sich das rote auf das vollkommen relaxierte Lösungsmittel. Zudem ist die exemplarische Anpassung der Hochenergieflanke mittels eines Gauß-Profiles (magenta) im entsprechenden Bereich gezeigt.

finden ist (vgl. die entsprechenden Werte für T_g), wodurch die Temperaturverbreiterung des Spektrums deutlicher hervortritt. Das hat zur Folge, dass die weiteren Solvatationsmessungen im Falle von 3P1P mit Hilfe des 150 Linien/mm Gitters durchgeführt werden mussten, da der Einfluss der Temperaturverbreiterung mit steigender Temperatur noch zugenommen hat. Abbildung 3.3 verdeutlicht das exemplarisch. Im unteren Teil der Abbildung 4.21 wird anhand zweier im Rahmen der Solvatationsmessung aufgenommenen Phosphoreszenzspektren der Anpassungsbereich, sowie die Größenordnung der gesamten spektralen Verschiebung verdeutlicht. Diese gesamte spektrale Verschiebung beträgt $\Delta\nu = (587 \pm 14) \text{ cm}^{-1}$ bei 3P1P und befindet sich damit in der Größenordnung des bei 1P gemessenen Wertes ($\Delta\nu = (551 \pm 10) \text{ cm}^{-1}$). Das wiederum deckt sich mit der losen, empirisch gefundenen Relation $\Delta\nu \propto E_T^N$ zwischen der gesamten spektralen Verschiebung und dem mikroskopischen Polaritätsparameter [38], welcher $E_T^N = 0,55$ [107] im Falle von 3P1P beträgt und damit nur unwesentlich kleiner als bei 1P ($E_T^N = 0,62$ [107]) ist.

In Abbildung 4.22 sind die Solvatations-Antwortfunktion $C_{\text{Solv.}}(t)$ von Quinoxalin in 3P1P inklusive der KWW-Auswertung gezeigt. Es wurden im Temperaturbereich von $T = 173,4 \text{ K}$ bis $T = 203,0 \text{ K}$ acht

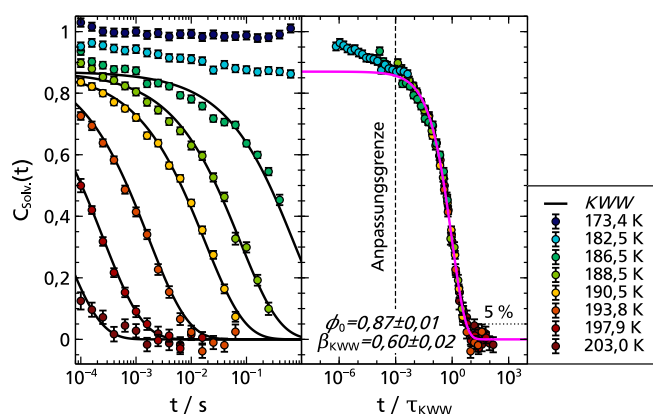


Abb. 4.22: Links: $C_{Solv.}(t)$ von Quinoxalin in 3P1P. Die gezeigten KWWs entspringen der globalen Anpassung im Masterplot. Rechts: Masterplot von Quinoxalin in 3P1P. Sowohl ein α - als auch ein schwacher β -Prozess sind hierin gut erkennbar. Bis zu einem Level von 5 % kann zudem kein Debye Prozess unterschieden werden. Um den α -Prozess zu beschreiben, wurde eine KWW-Funktion an die Daten angepasst, was $\phi_0 = 0,87 \pm 0,01$ und $\beta_{KWW} = 0,60 \pm 0,02$ als Ergebnis liefert. Die Anpassungsgrenze ist dabei identisch zur Auswertung der Messdaten von Quinoxalin in 1-Propanol und wurde so gewählt, dass der α -Prozess möglichst unabhängig vom schwachen β -Prozess beschrieben werden kann.

verschiedene Temperaturen mit einem dynamischen Bereich von bis zu vier Dekaden (0,1 ms-0,63 s) aufgenommen. Dabei wurden zur Bestimmung der Normierungsfaktoren $\langle v(0) \rangle$ und $\langle v(\infty) \rangle$ jeweils alle Messpunkte < 10 ms der tiefsten, bzw. alle ≥ 1 ms höchsten Temperatur verwendet. Da mit steigender Temperatur die Phosphoreszenzlebensdauer des Farbstoffs τ_{QX} ähnlich wie bei 1-Propanol abnimmt, sind die Messdaten für Temperaturen $T \geq 186,5$ K im Zeitbereich limitiert. Bei der Betrachtung der Daten und deren Auswertung zeigt sich, dass neben dem dominanten α -Prozess auch ein β -Prozess sichtbar ist. Dieser weist eine ähnliche Stärke wie in 1-Propanol auf. Der Streckungsparameter β_{KWW} der KWW-Funktion ist im Vergleich zu 1-Propanol zwar etwas größer, deckt sich aber mit Erkenntnissen aus der PCS. Die dort an den α -Prozess angepasste Verteilung von Korrelationszeiten (vgl. Gleichung (4.2)) hat Formparameter, die zu einem Streckungsparameter von $\beta_{KWW} = 0,57$ analog sind [93]. In den hier gezeigten TSD-Daten kann zudem, bis zu einem Level von 5 %, kein Debye-Prozess von der Strukturrelaxation separiert werden. Das deckt sich mit den Erkenntnissen aus 1-Propanol und der PCS, wo weder in 1-Propanol [92] noch den untersuchten Phenyl-1-Propanolen (u.a. 3P1P) [93] ein Debye-Prozess detektiert konnte.

Dass der Debye-Prozess generell in Phenyl-1-Propanolen (also auch 3P1P) schwächer ist als bei reinem 1-Propanol [93, 192] kann hingegen nur die BDS messen. Im Bild der transienten Ketten wird die Ausbildung ebendieser supramolekularen Kettenstrukturen durch Phenylringe sterisch gehindert, was zur Folge hat, dass die sich ausbildenden Ketten effektiv kürzer und damit ihr End-zu-End Dipolmomentvektor kleiner ist. Der Anteil der Kreuzkorrelationen und damit maßgeblich der Debye-Prozess wird auf diese Weise ebenfalls reduziert. Über die Strukturrelaxation von 3P1P (und auch Phenyl-1-Propanolen allgemein) lässt sich allein mit der BDS keine Aussage treffen, da der dominante Debye-Prozess und vom α -Prozess dynamisch schlecht getrennt ist. Folglich kann diesbezüglich ein über die Formparameter hinausgehender Vergleich der Zeitkonstanten des α -Prozesses lediglich zwischen den im Rahmen dieser Arbeit gemessenen TSD-Daten und den PCS-Daten aus der Literatur ([93]) erfolgen. Dieser Vergleich ist in Abbildung

4.23 dargestellt. Da das Stärkenverhältnis des α - zu β -Prozesses in beiden Messtechniken im Falle von 3P1P gleich ist, mussten die $g_1(t)$ -Kurven im linken Teil der Abbildung nicht wie bei 1-Propanol skaliert werden. Man erkennt sowohl bei der Betrachtung des linken Bildes, wie auch der Arrhenius-Darstellung rechts, dass sich die Zeitskalen von TSD und PCS in 3P1P unterscheiden. Bei hohen Temperaturen ist die Zeitskala des TSD- α -Prozess etwa um den Faktor drei langsamer als die der PCS Strukturrelaxation. Zu tieferen Temperaturen hin nimmt dieser Unterschied noch zu, sodass für $T \leq 190,5$ K die Zeitskala des TSD- α -Prozesses sogar auf der Zeitskala des Debye-Prozesses liegt. Aufgrund der in allen Aufbauten auf den gleichen Temperatursensor durchgeführten Temperaturkalibrierung und der daraus resultierenden Temperaturunsicherheit von $\Delta T \leq 0,5$ K, können Temperaturunsicherheiten diese Beobachtung nicht erklären. Auch dass die TSD einen vom α -Prozess nicht unterscheidbaren Debye-Prozess misst, kann aufgrund der Lokalität der Messmethode wie auch durch Betrachtung der Formparameter ausgeschlossen werden, da der Debye-Prozess in 3P1P typischerweise mit einem Streckungsparameter $\beta_{\text{KWW}} \geq 0,95$ beschrieben wird [93].

Zwar kann der Unterschied in den Legendre-Polynomen erster (TSD) und zweiter Ordnung (PCS), der prinzipiell bei Kleinwinkelbewegungen oder einer diffusiven Rotation vorliegt, zu einem Unterschied von genau jenem Faktor drei in den Zeitskalen führen [89], allerdings hat sich experimentell [36, 73, 92] wie auch durch ein weiterführendes theoretisches Modell gezeigt [94], dass dies für zahlreiche Monohydroxyalkohole (im Speziellen für 1-Propanol) nicht zum Tragen kommt.

Somit kann davon ausgegangen werden, dass die unterschiedlichen Zeitkonstanten der Strukturrelaxation in TSD und PCS mitunter darauf zurückzuführen sind, dass beide Methoden an unterschiedlichen Stellen in 3P1P ihr Signal detektieren. Während das von der PCS aufgenommene Signal vom Phenylring dominiert wird, detektiert die TSD ihr Signal in der Nähe der OH-Gruppe. Da die OH-Gruppe im Gegensatz zum Phenylring in supramolekulare Strukturen (im vorliegenden Fall vorzugsweise Ketten [93]) eingebaut sein kann, ist leicht vorstellbar, dass die Reorientierung der OH-Gruppe auf (etwas) langsameren Zeitskalen stattfindet als die des vergleichsweise freieren Phenylrings. Da bekannt ist, dass sowohl die Länge, als auch die Lebensdauer der supramolekularen Ketten mit sinkender Temperatur zunimmt [35, 62, 63], lässt sich damit auch die wachsende Diskrepanz in der Zeitskala zwischen dem TSD- und PCS- α -Prozess erklären.

Es bleibt somit abschließend festzuhalten, dass TSD und PCS nur dann die gleiche Dynamik sehen können, wenn sie (näherungsweise) auf die gleiche Stelle im Molekül sensitiv sind oder aber sich die Dynamik von Teilgruppen eines Moleküls nicht allzu sehr unterscheidet. Zusätzlich konnte festgestellt werden, dass TSD-Messungen auch bei Temperaturen $T > 200$ K durchführbar sind, obgleich verbreiterte Emissionsspektren und die mit steigender Temperatur abnehmende Phosphoreszenzlebensdauer messtechnische Herausforderungen darstellen.

4.2.4 Quinoxalin in 5-Methyl-2-Hexanol

Aufbauend auf den Erkenntnissen aus den vorherigen Abschnitten, wird in diesem Abschnitt der Frage nachgegangen, inwiefern sich die lokale Lösungsmitteldynamik verändert, wenn die molekulare Position der OH-Gruppe in den Monohydroxyalkoholen verschoben wird. Im konkreten Fall wird 5-Methyl-2-Hexanol (5M2H) untersucht, dessen Strukturformel in Abbildung 4.24 im Vergleich zum bisher untersuchten 1-Propanol dargestellt ist. Während bei sich 1-Propanol die OH-Gruppe an der Kopfgruppe des Moleküls befindet, ist diese bei 5M2H an zweiter Position zu finden. Dies hat zur Folge, dass sich supramolekulare Kettenstrukturen – die mit dem Debye-Prozess in Verbindung gebracht werden – in 5M2H,

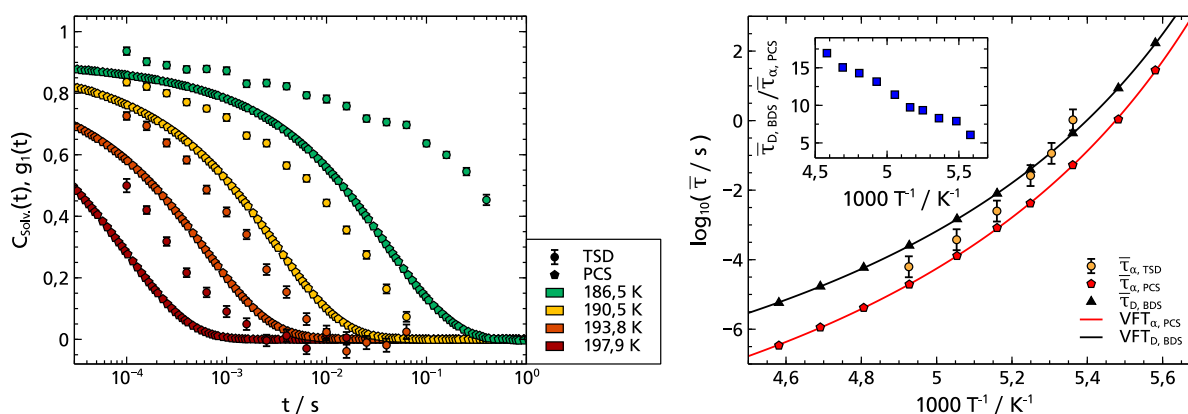


Abb. 4.23: Links: Vergleich von in 3P1P aufgenommenen TSD- und PCS-Daten ($C_{Solv.}(t)$, $g_1(t)$) bei ausgewählten Temperaturen. Rechts: Arrhenius-Darstellung von 3P1P. Dazu wurden die mittleren Relaxationszeiten des α -Prozesses von TSD ($\bar{\tau}_{\alpha, TSD}$) und PCS ($\bar{\tau}_{\alpha, PCS}$), sowie des Debye-Prozesses ($\bar{\tau}_{D, BDS}$) über die inverse Temperatur aufgetragen. Der Debye-Prozess, welcher nur in der BDS sichtbar ist und der PCS- α -Prozess wurden zudem mit der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung (vgl. Gleichung (2.6)) angepasst. Der Ausschnitt zeigt die dynamische Trennung des Debye-Prozesses vom PCS- α -Prozess.

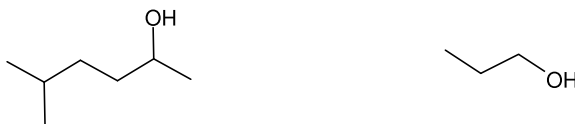


Abb. 4.24: Links: 5-Methyl-2-Hexanol (5M2H). Rechts: 1-Propanol (1P).

aufgrund größerer sterischer Hinderung schlechter ausbilden können, was beispielsweise an der, im Vergleich zu 1-Propanol, geringeren Stärke des dielektrisch gemessenen Debye-Prozesses sichtbar wird [73]. Interessanterweise führen diese sterischen Hinderungseffekte auch dazu, dass in der PCS ein Debye-artiger Prozess beobachtet werden kann, der schwächer ist als die strukturelle α -Relaxation [73]. Dies wird damit begründet, dass in der PCS, im Gegensatz zu BDS, keine kollektive Größe gemessen wird, wie ein über die gesamte transiente Kette aufsummiertes Dipolmoment, sondern vielmehr die Reorientierung der anisotropen, molekularen Polarisierbarkeit (vgl. Abschnitt 2.3.2). Wenn diese Reorientierung durch sterische Hinderungen eingeschränkt wird, verbleibt eine Restkorrelation, die erst bei späteren Zeiten ($t > \tau_{\alpha}$) abfällt, wodurch mit der PCS im Falle von 5M2H eine lokale Signatur des Debye-Prozesses zugänglich wird [73]. Da in den vorangegangenen Unterabschnitten gezeigt werden konnte, dass die PCS und TSD – unter bestimmten Voraussetzungen – auf die verschiedenen Relaxationsprozesse in vergleichbarer Weise sensitiv sind, besteht in 5M2H die Möglichkeit auch mit der TSD-Methode erstmals einen Debye-artigen Prozess zu detektieren.

Für die im Folgenden vorgestellten Messungen wurde 5M2H von Sigma Aldrich (98 %) bezogen und vor Gebrauch mit einem Molekularsieb der Porenweite 3 Å für ≥ 24 h gereinigt und anschließend mit einem 200 nm Filter gefiltert. Die Farbstoff/Lösungsmittel-Konzentration betrug $\chi_{QX} = 2 \cdot 10^{-4}$ mol/mol.

Anhand der in Abbildung 4.25 dargestellten, mit dem 150 Linien/mm Gitter aufgenommenen, Phosphoreszenzspektren des Farbstoffs Quinoxalin in 5M2H, lässt sich zunächst erkennen, dass der Hochenergiepeak bei 21250 cm^{-1} in 5M2H im Vergleich zu 1-Propanol schwächer ausgeprägt ist. Zusätzlich führt die

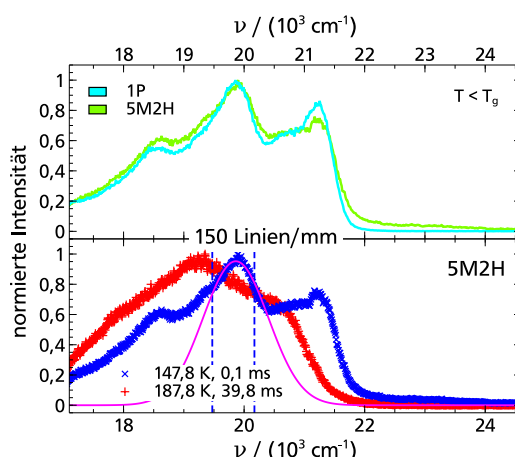


Abb. 4.25: Mit dem 150 Linien/mm Gitter aufgenommene Phosphoreszenzspektren der TSD-Sonde Quinoxalin. Aufgetragen ist die normierte Intensität über der Wellenzahl $\nu = 1/\lambda$. Oben: Vergleich der in 1P und 5M2H unterhalb von T_g aufgenommenen Spektren. Es fällt auf, dass das in 5M2H aufgenommene Spektrum geringfügig gegenüber dem in 1P aufgenommenen Spektrum verbreitert ist und der Hochenergiepeak bei 21250 cm^{-1} eine schwächere Ausprägung aufweist, weshalb das Spektrummaximum für alle weiteren Untersuchungen genutzt wurde. Unten: Verdeutlichung der Stärke der gesamten spektralen Verschiebung $\Delta \nu = (555 \pm 15) \text{ cm}^{-1}$ in 5M2H. Während das blaue Spektrum mit dem unrelaxierten Lösungsmittel in Verbindung steht, bezieht sich das rote auf das vollkommen relaxierte Lösungsmittel. Zudem ist die exemplarische Anpassung der Hochenergieflanke mittels eines Gauß-Profiles (magenta) im entsprechenden Bereich gezeigt.

Verbreiterung der Spektren mit zunehmender Temperatur und die Tatsache, dass ein Temperaturbereich von 40 K – dem bislang größten Wert – durchlaufen werden muss, um die gesamte spektrale Verschiebung detektieren zu können dazu, dass nur das Maximum des Spektrums sinnvoll für die weiteren Analysen genutzt werden kann. Die gesamte spektrale Verschiebung von 5M2H ($\Delta \nu = (555 \pm 15) \text{ cm}^{-1}$) liegt dabei in der Größenordnung von 1-Propanol und 3-Phenyl-1-Propanol, was auf eine ähnliche mikroskopische Lösungsmittelpolarität hindeutet. Ein möglicher Debye-Prozess zeigt demnach keine (offensichtliche) Signatur in der gesamten spektralen Verschiebung $\Delta \nu$.

In Abbildung 4.26 sind die, aus den Phosphoreszenzspektren ermittelten, Solvations-Antwortfunktion $C_{\text{Solv.}}(t)$ von Quinoxalin in 5M2H inklusive der KWW-Auswertung gezeigt. Es wurden im Temperaturbereich von $T = 147,8 \text{ K}$ bis $T = 192,8 \text{ K}$ zehn verschiedene Temperaturen mit einem dynamischen Bereich von bis zu vier Dekaden (0,1 ms–0,63 s) aufgenommen. Dabei wurden zur Bestimmung der Normierungsfaktoren $\langle \nu(0) \rangle$ alle Messpunkte der tiefsten Temperatur verwendet, während zur Bestimmung $\langle \nu(\infty) \rangle$ jeweils die letzten zwei Messpunkte bei 167 K und 172,4 K genutzt wurden. Da mit steigender Temperatur die Phosphoreszenzlebensdauer des Farbstoffs τ_{QX} ähnlich wie bei 1-Propanol abnimmt, sind die Messdaten für Temperaturen $T \geq 157 \text{ K}$ im Zeitbereich limitiert. Bei der Betrachtung der Daten und deren Auswertung lässt sich neben dem dominanten α - und schwachen β -Prozess ein weiterer Prozess bei langen Zeiten beobachten. Dieser Prozess wird mit zunehmender Temperatur bis zu einem Level von $\sim 16\%$ anteilig stärker. Bei der üblichen KWW-Auswertung wurden die Temperaturen, die diesen zusätzlichen Prozess zeigen, außen vor gelassen. Als Ergebnis liefert die globale Anpassung der KWW-Funktion im Masterplot $\phi_0 = 0,93 \pm 0,01$ und $\beta_{\text{KWW}} = 0,49 \pm 0,02$. Diese Werte sind vergleichbar

mit den entsprechenden Werten aus 2-MTHF, 1-Propanol und 3-Phenyl-1-Propanol, was ein starkes Indiz dafür ist, dass der α -Prozess vom zusätzlichen Prozess bei langen Zeiten nicht beeinflusst wird, sondern seine (universelle) Charakteristik auch in 5M2H zeigt.

Beim Prozess, der langsamer als der α -Prozess ist, könnte es sich um einen Debye-artigen Prozess handeln, wie er auch schon in der PCS beobachtet werden konnte [73]. Grund dafür sind die, oben angesprochenen sterischen Hinderungseffekte in 5M2H, die dafür sorgen, dass die Gesamtkorrelation nicht mehr vollständig über die strukturelle α -Relaxation abfallen kann, wie dies beispielsweise in 1-Propanol oder 3-Phenyl-1-Propanol der Fall war, sondern vielmehr eine Restkorrelation übrig bleibt, die auf einer langsameren Zeitskala als der α -Prozess abfällt. Die Stärke, die der gemessene Prozess bei langen Zeiten aufweist, spricht zunächst dafür, dass ein Debye-artiger Prozess auch in den TSD-Kurven erkennbar ist. Allerdings nimmt dessen Beitrag zur Solvations-Antwortfunktion mit zunehmender Temperatur anteilig zu, was zunächst nicht mit der Charakteristik eines Debye- bzw. Debye-artigen Prozesses, wie er in der BDS und PCS beobachtet werden kann, übereinstimmt. In diesen beiden Messmethoden nimmt die Stärke des jeweiligen Prozesses mit steigender Temperatur ab [73], was im Bild der transienten supramolekularen Ketten mit einer kürzeren Lebensdauer der H-Brückenbindungen – und damit einhergehenden kürzeren mittleren Gesamtlänge der transienten Ketten – erklärt werden kann [35, 62, 63]. Folgt man einem einfachen Modell, welches an das Verhalten von Polymeren angelehnt ist, so lässt sich anhand der makroskopischen, dielektrischen Stärke des α - und Debye-Prozesses ($\Delta\epsilon_\alpha$ bzw. $\Delta\epsilon_D$) die mittlere Kettenlänge N abschätzen [62]. Dabei gilt:

$$N \approx \frac{\Delta\epsilon_D}{4 \cdot \Delta\epsilon_\alpha}. \quad (4.6)$$

Mit Hilfe der Literaturdaten für 5M2H [73]⁵² kann auf diese Weise die mittlere Länge der transienten supramolekularen Ketten abgeschätzt werden. Für den, mit der TSD zugänglichen Messbereich, reduziert sich diese mittlere Kettenlänge von $N(149,0\text{K}) \approx 6$ bei tiefen Temperaturen auf $N(190,3\text{K}) \approx 4$ bei hohen Temperaturen, also um circa ein Drittel. Um allerdings zu verstehen, warum der Beitrag des Debye-artigen Prozesses zur Solvations-Antwortfunktion mit zunehmender Temperatur anteilig zunimmt, ist eine bloße Betrachtung der mittleren Kettenlänge nicht zielführend, da durch die Mittelung über die gesamte Probe die mikroskopischen Details außer Acht gelassen werden. Diese für die lokale TSD-Methode wichtigen mikroskopischen Details können im vorliegenden Fall über infrarotspektroskopische Untersuchungen gewonnen werden. Besonders die Unterscheidbarkeit von ungebundenen und (verschieden stark) gebundenen OH-Schwingungen im nahinfraroten (NIR) Bereich, sowie deren temperaturabhängiges Verhalten liefert hierbei aufschlussreiche Erkenntnisse. So wurde beispielsweise mittels solcher Untersuchungen an diversen Monohydroxyalkoholen (u.a. auch für 1-Propanol und 5M2H) in Kombination mit der BDS im für TSD-Untersuchungen relevanten Temperaturbereich festgestellt, dass $\Delta\epsilon_D$ größer wird, je mehr Moleküle in transienten supramolekularen Ketten eingebaut sind [64, 66]. Ob sich vorwiegend längere transiente Ketten oder eher (mehrere) kürzere ausbilden, hängt dabei von der Temperatur ab. So konnte nämlich gezeigt werden, dass die Anzahl der stark eingebauten Moleküle mit steigender Temperatur stärker sinkt als die Anzahl der gebundenen Moleküle [35, 64, 66]. Dies kann man so interpretieren, dass die Kettenlänge mit steigender Temperatur zwar kürzer wird, gleichzeitig aber die Anzahl der Ketten zunimmt. Gerade dieser Aspekt ist für das Verständnis des mit zunehmender Temperatur anwachsenden Beitrags des Debye-artigen Prozesses zur Solvations-Antwortfunktion in 5M2H ausschlaggebend. Da die TSD nur auf Reorientierungsprozesse in der ersten Solvationshülle sensitiv ist,

⁵² Diese Daten wurden dankenswerterweise von Jan Philipp Gabriel (ehemals AG Blochowicz) zur Verfügung gestellt.

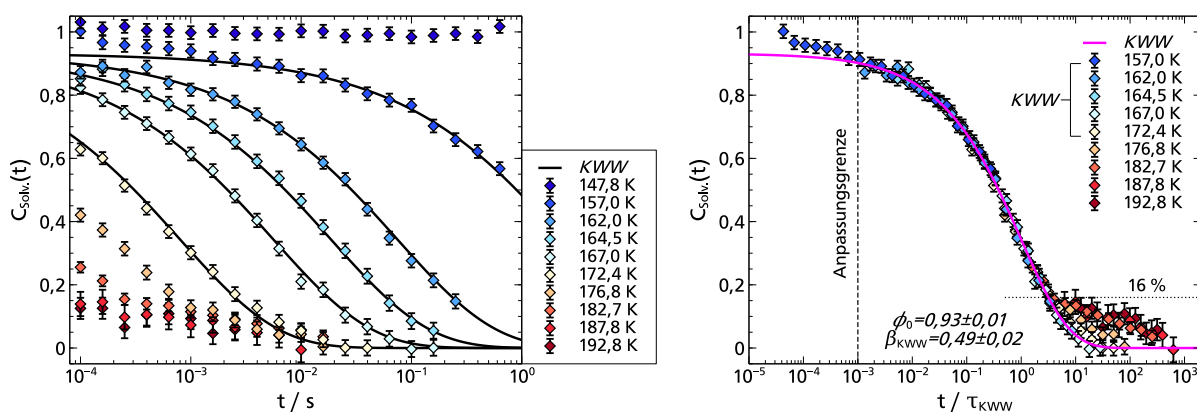


Abb. 4.26: Links: $C_{Solv.}(t)$ von Quinoxalin in 5M2H. Die gezeigten KWWs entspringen der globalen Anpassung im Masterplot. Rechts: Masterplot von Quinoxalin in 5M2H. Neben einem α - und schwachen β -Prozess ist ein weiterer Prozess bei langen Zeiten erkennbar, der mit zunehmender Temperatur bis zu einem Level von 16 % anteilig stärker wird. Um den α -Prozess zu beschreiben, wurde eine KWW-Funktion an die Daten angepasst, was $\phi_0 = 0,93 \pm 0,01$ und $\beta_{KWW} = 0,49 \pm 0,02$ als Ergebnis liefert. Die Anpassungsgrenze ist dabei identisch zur Auswertung der Messdaten von Quinoxalin in 1-Propanol und wurde so gewählt, dass der α -Prozess möglichst unabhängig vom schwachen β -Prozess beschrieben werden kann. Zusätzlich wurden zur Beschreibung des α -Prozesses nur die Temperaturen verwendet, die keinen zusätzlichen Prozess bei langen Zeiten zeigen.

kann mit dieser lokalen Messmethode in erster Näherung nicht zwischen längeren und kürzeren transienten supramolekularen Ketten unterschieden werden, da selbst kürzere Ketten die Ausdehnung der ersten Solvationshülle überschreiten. Wenn allerdings die Anzahl dieser Ketten zunimmt, weil bei steigenden Temperaturen vermehrt kürzere transiente Ketten vorliegen, dann steigt auch die Wahrscheinlichkeit dafür diese transienten supramolekularen Ketten in der ersten Solvationshülle anzutreffen, wodurch letztendlich auch die Sichtbarkeit des Debye-artigen Prozesses in der TSD zunimmt.

Dieser Argumentation folgend, müssen demnach zwei Bedingungen erfüllt sein, um einen Debye-artigen Prozess auch in der TSD messen zu können. Erstens muss eine Molekülstruktur vorliegen, die dazu führt, dass die Gesamtkorrelation nicht ausschließlich über die strukturelle α -Relaxation abfallen kann und zweitens muss die verbleibende Restkorrelation mit Strukturen in Verbindung stehen, die eine nicht vernachlässigbare Wahrscheinlichkeit dafür haben diese in der ersten Solvationshülle anzutreffen.

Weitere Einblicke in die molekularen Gegebenheiten können, wie schon im Falle von 1-Propanol, durch den Vergleich zur BDS und PCS gewonnen werden. Dazu wurde im dielektrischen Zeitdomänen aufbau die dielektrische Permittivität, sowie der elektrische Modul von 5M2H vermessen⁵³, während PCS-Daten aus der Literatur übernommen werden konnten [73]. Abbildung 4.27 zeigt diesen Vergleich bei zwei Temperaturen. Bei $T = 172,4\text{ K}$ tritt der zusätzliche TSD-Prozess bei langen Zeiten noch nicht in Erscheinung, während dies bei $T = 182,7\text{ K}$ der Fall ist. Man erkennt, wie schon bei 1-Propanol, dass die Form der Solvations-Antwortfunktion $C_{Solv.}(t)$ am besten mit der Form der PCS-Kurve übereinstimmt, während die Form der BDS-Kurven maßgeblich vom Debye-Prozess beeinflusst wird. Dies kann als weiteres Indiz aufgefasst werden, dass die TSD und PCS auf einen Debye-artigen Prozess in ähnlicher Weise

⁵³ Diese Messungen wurden von Till Böhmer (ebenfalls AG Blochowicz) durchgeführt, der die Daten dankenswerterweise zur Verfügung gestellt hat.

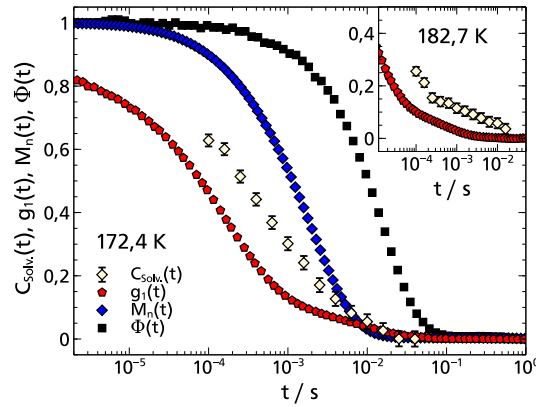


Abb. 4.27: Vergleich von TSD-Daten ($C_{\text{Solv.}}(t)$), PCS-Daten ($g_1(t)$) und dielektrischen Zeitdomänenanteilen, sprich dem normierten elektrischen Modul $M_n(t)$, sowie der dielektrischen Permittivität $\Phi(t)$ in 5M2H. Die unterschiedliche Stärke des β -Prozesses in TSD und PCS wurde analog zu 1-Propanol heraus skaliert. Dazu wurde die Amplitude der PCS-Daten mit dem Faktor $\phi_{0,\text{TSD}}/\phi_{0,\text{PCS}} = 0,93/0,88$ multipliziert. Man erkennt, dass die TSD formlich gut zur PCS-Kurve passt, auch wenn sie sich zeitlich um einen Faktor von ~ 5 unterscheiden.

sensitiv sind. Trotz ähnlicher Form unterscheiden sich in 5M2H – im Unterschied zu 1-Propanol – die TSD-Kurve und die PCS-Kurve allerdings zeitlich um einen Faktor von ~ 5 . Da dieser Faktor mit einem Temperaturunterschied von $\Delta T \approx 3,5 \text{ K}$ gleichzusetzen ist, lässt er sich auch nicht mit etwaigen Temperaturunsicherheiten zwischen den Messaufbauten, die ja kleiner als $0,5 \text{ K}$ sind (vgl. Abschnitt 3.2), rechtfertigen.

Bevor die Ursache dieser Verschiebung weiter diskutiert wird, soll zunächst herausgearbeitet werden, ob die beobachtete zeitliche Trennung der TSD- und PCS-Kurven um einen Faktor von ~ 5 , eine Temperaturabhängigkeit aufweist. Da die Form der Kurven in beiden Methoden gleich ist, kann diesbezüglich wie in 1-Propanol vorgegangen werden. D.h. die TSD-Daten werden mit dem gleichen Modell wie die PCS-Daten beschrieben, wobei die Formparameter wieder aus der PCS übernommen werden. Die Verteilungsfunktionen der Relaxationszeiten von α - und β -Prozess sind dabei identisch wie in 1-Propanol (vgl. Gleichung (4.2) und 4.3). Um den zusätzlichen Debye-artigen Prozess beschreiben zu können, wird der Williams-Watts-Ansatz aus Gleichung (4.1) wie folgt angepasst:

$$\Phi_{\text{WWA}}(t) = \Delta\epsilon_{\text{D}} e^{-(t/\tau_{\text{D}})^{\beta_{\text{D}}}} + \Delta\epsilon_{\alpha\beta} \Phi_{\alpha}(t) [(1-k) + k \Phi_{\beta}(t)], \quad (4.7)$$

wobei mit $\Delta\epsilon_{\alpha\beta}$ die kombinierte Stärke von α - und β -Prozess bezeichnet wird und der Debye-artige Prozess über einen Stärkenparameter $\Delta\epsilon_{\text{D}}$, eine Relaxationszeit τ_{D} , sowie einen Streckungsparameter β_{D} beschrieben wird. Alle anderen Größen wurden bereits im Zuge von Gleichung (4.1) eingeführt. Details über einzelne Parameter lassen sich hierbei in der Literatur nachlesen [73, 92, 178]. In Abbildung 4.28 sind die Ergebnisse dieser Auswertung dargestellt. Eine Beschreibung der TSD-Daten, die über die übliche KWW-Analyse hinausgeht, war mit Hilfe dieses Anpassungsmodells möglich. Es konnte der Debye-artige, sowie der α - und β -Prozess angepasst werden, wobei die Zeitkonstanten des β -Prozesses aufgrund dessen geringer Stärke und dem zeitlich beschränkten Messfenster keine Aussagekraft beigemessen werden konnte, weshalb sie auch nicht in der Arrhenius-Darstellung von 5M2H zu finden sind. Im Gegensatz dazu zeigen die belastbaren Anpassungsergebnisse des Debye-artigen und des α -Prozesses, dass eine,

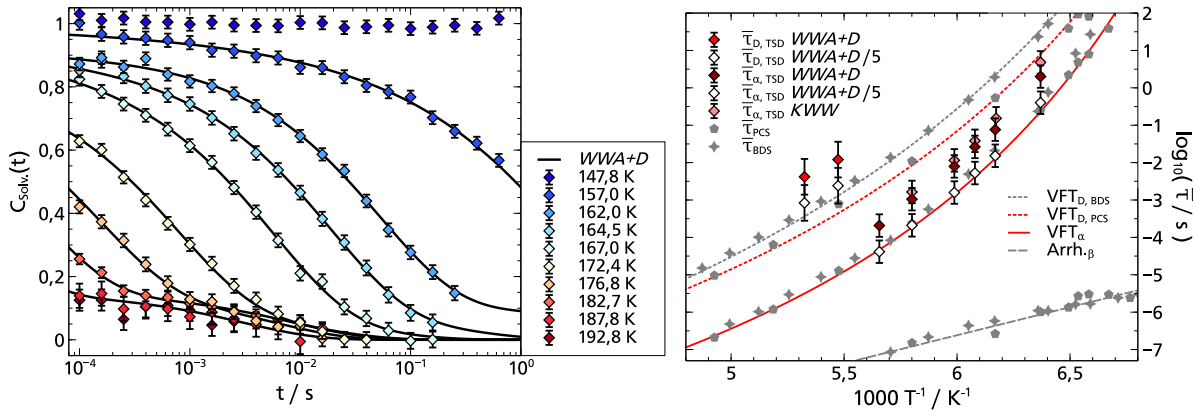


Abb. 4.28: Links: Gleiche TSD-Daten wie in Abbildung 4.26, allerdings mit einer Anpassung durch den Williams-Watts-Ansatz (WWA), die es ermöglicht den α -, β - und Debye-artigen-Prozess gleichzeitig zu beschreiben. Die Formparameter wurden dabei von einer kombinierten Auswertung von PCS- und BDS-Daten übernommen [73]. Details dazu finden sich im Text. Rechts: Arrhenius-Darstellung von 5M2H. Es sind die mittleren Relaxationszeiten $\bar{\tau}$ der beiden verschiedenen TSD-Auswertungen (KWW, WWA) über die inverse Temperatur aufgetragen. Zusätzlich eingetragen sind temperaturabhängige PCS- und BDS-Zeitkonstanten inklusive deren Anpassungen (nach Gleichung (2.6) und (2.5)), die aus der kombinierten Auswertung der Daten stammen [73]. Man erkennt, dass die TSD-Zeitkonstanten des α -Prozesses langsamer sind, als die des BDS- und PCS- α -Prozesses. Die TSD-Zeitkonstanten des Debye-artigen Prozess stimmen dagegen in erster Näherung mit denen des BDS-Debye-Prozesses überein.

über die Temperatur konstante, Verschiebung zwischen den TSD- und PCS-Daten vorliegt. Diese Tatsache, dass die gesamte TSD Kurve – nicht nur ein einzelner Prozess – verschoben ist, deutet darauf hin, dass es sich um einen Effekt handelt, dessen Ursache in der molekularen Farbstoff-Lösungsmittel-Geometrie zu suchen ist, zumal zwischen BDS und PCS im vorliegenden Fall beispielsweise keine Unterschiede in der α -Relaxationszeit feststellbar waren [73]. Bedenkt man weiterhin, dass bei der Vermessung von 1-Propanol mit Quinoxalin kein Unterschied in den Relaxationszeiten zur PCS erkennbar war, so ist es naheliegend, dass die molekularen Gegebenheiten von 5M2H den Unterschied der TSD- zu PCS-Relaxationszeiten begünstigen. Da das Molekulargewicht von 5M2H $M_{5M2H} = 116,20$ g/mol größer ist als bei 1-Propanol $M_{1P} = 60,10$ g/mol und ähnlich zu Quinoxalin $M_{QX} = 130,15$ g/mol ist, könnte prinzipiell die Rotation der Farbstoffmoleküle eine Rolle spielen [105, 106]. Da im aktuellen Messaufbau keine auf die Polarisation des emittierten Lichtes sensitive Detektion vorgenommen werden kann, ist ein zusätzlicher Abfall durch die Rotation der Farbstoffmoleküle in den gezeigten Solvations-Antwortfunktionen enthalten⁵⁴. Dies führt dazu, dass die gemessenen Relaxationszeiten, die ja ausschließlich der Reorientierung der Lösungsmittelmoleküle zugeordnet werden, tendenziell geringfügig unterschätzt werden. Damit kann ein Effekt durch die Rotation der Farbstoffmoleküle die beobachtete zeitliche Trennung der TSD- und PCS-Relaxationszeiten nicht erklären, sondern würde diese, wenn überhaupt nur noch vergrößern.

⁵⁴Nach dem empirisch gefundenen Zusammenhang beträgt die Zeitskala der Rotation der Farbstoffmoleküle $\tau_{Rot.} \approx \tau_{Solv.} (50 M_{QX}/M_{5M2H} - 40) \approx 16 \tau_{Solv.}$, wobei $\tau_{Solv.}$ die, von der Farbstoffrotation bereinigte, Zeitskala der Reorientierung des Lösungsmittelmoleküle ist [106].

Somit dürfte letztendlich die Struktur von 5M2H die zeitliche Trennung der TSD- und PCS-Relaxationszeiten begünstigen. Aus Gründen der Polarität ist es dabei wahrscheinlich, dass sich die polare OH-Gruppe von 5M2H zum polaren Farbstoff ausrichtet, sofern sie nicht in einer transienten supramolekularen Struktur eingebaut ist. Eventuell wird dieser Prozess durch schwächere H-Brückenbindungen an bspw. die Stickstoffatome in Quinoxalin unterstützt [173]. Beides führt aber letztendlich dazu, dass die Reorientierungsmöglichkeiten zusätzlich eingeschränkt werden, wobei das Farbstoffmolekül sozusagen als zusätzliche sterische Hinderung wirkt. Diese zusätzliche sterische Hinderung gegenüber der reinen Flüssigkeit führt dann dazu, dass alle Reorientierungsprozesse in der TSD verlangsamt werden und es dadurch zu dem Faktor von ~ 5 zwischen den TSD- und PCS-Relaxationszeiten kommt. Ein solches Verhalten ist dabei prinzipiell auch für Monohydroxyalkohole wie 1-Propanol denkbar, deren OH-Gruppe sich am Ende des Moleküls befindet. Allerdings ist die Anzahl der Reorientierungsmöglichkeiten dort größer, sodass die Einschränkung durch das Farbstoffmolekül ohne zusätzliche sterische Hinderungen vernachlässigbar bleibt.

Somit kann man als zentrale Erkenntnis der 5M2H Messung festhalten, dass eine Verschiebung der OH-Gruppe hin zur Molekülmitte zwei wesentliche Aspekte zur Folge hat. Erstens führen die dadurch entstehenden sterischen Hinderungen dazu, dass sowohl in der TSD, wie auch in der PCS ein Debye-artiger Prozess in ähnlicher Weise detektierbar wird und zweitens haben diese sterischen Hinderungen auch zur Folge, dass sich die gesamten TSD- und PCS-Relaxationszeiten zeitlich voneinander trennen, da durch die TSD-Sonde eine zusätzliche sterische Hinderung ins Messsystem eingebracht wird.

4.3 TSD-Standardsonden in 1-Propanol-Wasser Mischsystemen

Nach den Überlegungen aus dem vorherigen Abschnitt und mit Hinblick auf mögliche zukünftige biochemische Anwendungsbereiche der TSD, ist die lokale Dynamik in Mischsystemen von besonderem Interesse. Daher werden in diesem Abschnitt zwei Messungen vorgestellt, die in 1-Propanol-Wasser-Mischungen aufgenommen wurden. Dabei steht die Frage im Mittelpunkt, ob durch die Beigabe von Wasser, die auf molekularer Ebene zu einer Verzweigung der supramolekularen transienten Kettenstruktur und damit zu sterischen Hinderungen führt [22, 193–195], ein Debye-artiger Prozess in ähnlicher Ausprägung wie in 5M2H, auch in 1-Propanol-Wasser-Mischungen gemessen werden kann.

Aus kalorimetrischen Untersuchungen weiß man dabei, dass die, für TSD Messungen notwendige, Unterkühlbarkeit solcher Mischsysteme gegeben ist, solange die molare Konzentration von 1-Propanol in solchen Mischungen nicht wesentlich kleiner als $\chi_{1P} = 90 \text{ mol\%}$ ist [196]. Im vorliegenden Fall wurde daher ein Mischsystem mit $\chi_{1P} = 87,4 \text{ mol\%}$ und eines mit $\chi_{1P} = 93,4 \text{ mol\%}$ mit der TSD-Sonde Quinoxalin untersucht, die sich beide unterkühlen ließen. 1-Propanol wurde dafür wie schon zuvor von Alfa Aesar bezogen und mit Reinstwasser aus dem institutseigenen Wasseraufbereitungssystem⁵⁵ gemischt. Die Farbstoff/Lösungsmittel-Konzentration betrug für beide Mischsysteme $\chi_{QX} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/mol}$.

Anhand der in Abbildung 4.29 dargestellten, mit dem 150 Linien/mm Gitter aufgenommenen, Phosphoreszenzspektren des Farbstoffs Quinoxalin lässt sich feststellen, dass zwischen reinem 1-Propanol und den 1-Propanol-Wasser-Mischungen keine nennenswerten Unterschiede vorliegen. Da durch die Zugabe von Wasser die Glasübergangstemperatur der Mischungen allerdings im Vergleich zu 1-Propanol steigt und demnach bei höheren Temperaturen gemessen werden muss, wurden alle im Folgenden gezeigten

⁵⁵ Direct-Q 3 der Firma Merck KGaA.

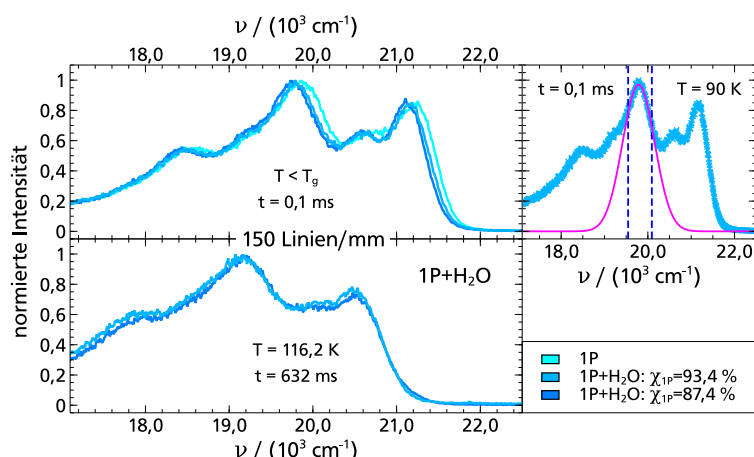


Abb. 4.29: Mit dem 150 Linien/mm Gitter aufgenommene Phosphoreszenzspektren der TSD-Sonde Quinoxalin. Aufgetragen ist die normierte Intensität über der Wellenzahl $\nu = 1/\lambda$. Oben: Vergleich von zwei 1P-H₂O-Mischungen und 1P unterhalb von T_g (unrelaxiertes Lösungsmittel) aufgenommenen Spektren. Man erkennt dabei kaum spektrale Unterschiede zwischen den Spektren. Unten: Phosphoreszenzspektren der zwei 1P-H₂O-Mischungen im vollkommen relaxierten Lösungsmittel. Die spektralen Unterschiede zwischen beiden Mischungen sind marginal. Rechts: Exemplarische Anpassung des Hauptmaximum im Bereich zwischen den gestrichelten Linien mittels eines Gauß-Profiles (magenta).

Messungen mit dem 150 Linien/mm Gitter aufgenommen und anhand des Spektrummaximums ausgewertet, da man auf diese Weise störende Verbreiterungseffekte leichter kompensieren kann.

In den Abbildungen 4.30 und 4.31 sind die, aus den Phosphoreszenzspektren ermittelten, Solvations-Antwortfunktionen $C_{\text{Solv.}}(t)$ von Quinoxalin in den beiden 1-Propanol-Wasser-Mischungen inklusive deren KWW-Auswertungen gezeigt. Während bei der Mischung mit $\chi_{1P} = 87,4 \text{ mol\%}$ im Temperaturbereich von $T = 90,0 \text{ K}$ bis $T = 145,0 \text{ K}$ elf verschiedene Temperaturen mit einem dynamischen Bereich von bis zu vier Dekaden ($0,1 \text{ ms}$ - $0,63 \text{ s}$) aufgenommen wurden, waren es bei der Mischung mit $\chi_{1P} = 93,4 \text{ mol\%}$ zehn verschiedene Temperaturen im Bereich von $T = 90,0 \text{ K}$ bis $T = 135,0 \text{ K}$. Da mit steigender Temperatur die Phosphoreszenzlebensdauer des Farbstoffs τ_{QX} ähnlich wie bei 1-Propanol abnimmt, sind die Messdaten für Temperaturen $T \geq 125,0 \text{ K}$ im Zeitbereich limitiert. Zur Bestimmung des Normierungsfaktors $\langle \nu(0) \rangle$ wurden für beide Mischungen alle Messpunkte mit $t < 10 \text{ ms}$ der tiefsten Temperatur verwendet, während zur Bestimmung von $\langle \nu(\infty) \rangle$ bei der Mischung mit $\chi_{1P} = 87,4 \text{ mol\%}$ jeweils alle Messpunkte mit $t > 1 \text{ ms}$ bei $135,0 \text{ K}$ und $145,0 \text{ K}$ genutzt wurden. Für die Mischung mit $\chi_{1P} = 93,4 \text{ mol\%}$ wurden hingegen jeweils die letzten zwei Messpunkte aller Temperaturen $T \geq 116,2 \text{ K}$ zur Bestimmung von $\langle \nu(\infty) \rangle$ herangezogen. Damit ergibt sich die gesamte spektrale Verschiebung zu $\Delta \nu_{\chi_{1P}=87,4 \text{ mol\%}} = 560 \pm 13 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta \nu_{\chi_{1P}=93,4 \text{ mol\%}} = 620 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$. Die gesamte spektrale Verschiebung der Mischung mit $\chi_{1P} = 87,4 \text{ mol\%}$ ist dabei in der Größenordnung von 1-Propanol ($\Delta \nu_{1P} = 551 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$), während der Wert für die Mischung mit $\chi_{1P} = 93,4 \text{ mol\%}$ die gesamte spektrale Verschiebung von 1-Propanol überschreitet.

Bei der Betrachtung der Daten und deren Auswertungen beider Mischungen lässt sich neben dem dominanten α - und schwachen β -Prozess ein weiterer Prozess bei langen Zeiten beobachten. Dieser Prozess wird, wie im Falle von 5M2H, mit zunehmender Temperatur anteilig stärker, wobei er bei der Mischung

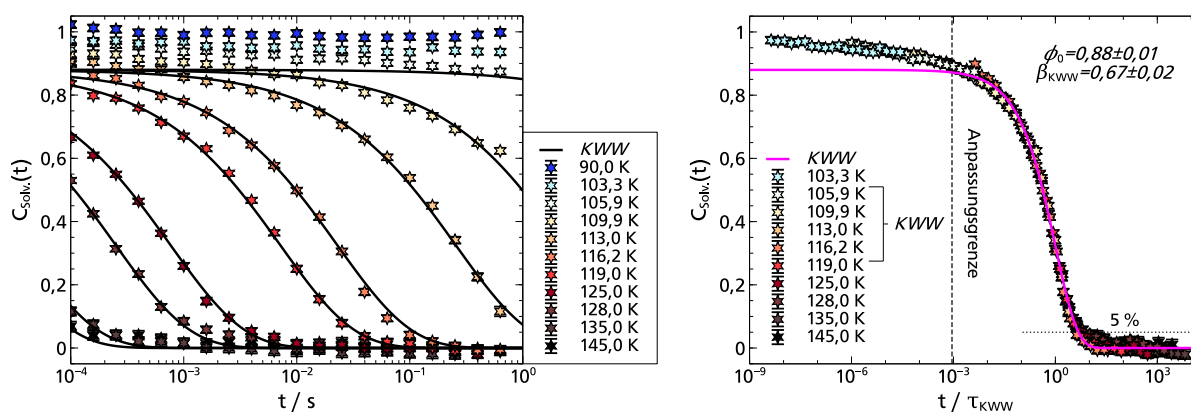


Abb. 4.30: Links: $C_{\text{Solv.}}(t)$ von Quinoxalin in einer 1P-H₂O-Mischung mit $\chi_{1\text{P}} = 87,4$ mol%. Die gezeigten KWWs entspringen der globalen Anpassung im Masterplot. Rechts: Masterplot von Quinoxalin in derselben 1P-H₂O-Mischung. Neben einem α - und schwachen β -Prozess ist ein weiterer, schwacher Prozess bei langen Zeiten erkennbar, der mit zunehmender Temperatur bis zu einem Level von 5% anteilig leicht stärker wird. Um den α -Prozess zu beschreiben, wurde eine KWW-Funktion an die Daten angepasst, was $\phi_0 = 0,88 \pm 0,01$ und $\beta_{\text{KWW}} = 0,67 \pm 0,02$ als Ergebnis liefert. Die Anpassungsgrenze ist dabei identisch zur Auswertung der Messdaten von Quinoxalin in 1-Propanol und wurde so gewählt, dass der α -Prozess möglichst unabhängig vom schwachen β -Prozess beschrieben werden kann. Zusätzlich wurden zur Beschreibung des α -Prozesses nur die Temperaturen verwendet, die keinen zusätzlichen Prozess bei langen Zeiten zeigen.

mit $\chi_{1\text{P}} = 93,4$ mol% stärker ausgeprägt ist. Bei der üblichen KWW-Auswertung wurden die Temperaturen, die diesen zusätzlichen Prozess zeigen, außen vor gelassen. Als Ergebnis liefert die globale Anpassung der KWW-Funktion im Masterplot jeweils $\phi_0 = 0,88 \pm 0,01$ und $\beta_{\text{KWW}} = 0,67 \pm 0,02$ bzw. $\beta_{\text{KWW}} = 0,61 \pm 0,02$. Während die Stärke des β -Prozesses gut mit dem Ergebnis für 1-Propanol übereinstimmt, sind die Streckungsparameter größer als üblich, was letztendlich bedeutet, dass die Dynamik homogener ist. Dies wiederum lässt sich nur damit erklären, dass ein größerer Anteil der Moleküle an einer kollektiven Dynamik teilnimmt. Da dieser Anteil steigt, je mehr Wasser der Probe hinzugefügt wird, könnte es sich um eine Vorstufe einer netzwerkartigen Struktur sein, die bei noch höheren Wasserkonzentrationen schließlich dazu führt, dass sich die Probe nicht mehr unterkühlen lässt, sondern kristallisiert. Um das genauer zu ergründen bedarf es aber weiterer Untersuchungen.

Interessant ist auch die Beobachtung, dass der Prozess zu langen Zeiten, der die gleiche, wenn auch in der Ausprägung schwächere Charakteristik, wie in 5M2H aufweist und somit als Debye-artiger Prozess bezeichnet werden kann, nichttrivial vom Anteil der Wasserkonzentration abhängt. Während in reinem 1-Propanol kein Debye-artiger Prozess aufgelöst werden konnte, beträgt dessen Anteil in der Mischung mit $\chi_{1\text{P}} = 93,4$ mol% bis zu 10 % der gesamten Relaxationsstärke. In der Mischung mit $\chi_{1\text{P}} = 87,4$ mol% ist er aber (wenn überhaupt) nur noch schwach sichtbar. Es scheint folglich eine Art Maximum zu geben, eine Beobachtung, die sich auch in der gesamten spektralen Verschiebung widerspiegelt. Abbildung 4.32 verdeutlicht dies zusätzlich. Nach dem molekularen Verständnis des Debye-artigen Prozesses, welches im Zuge der Untersuchungen an 5M2H etabliert wurde, lässt sich diese Beobachtung wie folgt interpretieren: Wenn reinem 1-Propanol Wasser hinzugefügt wird, so kommt es zu Verzweigungen in der transienten supramolekularen Kette, die letztendlich zu sterischen Hinderung (ähnlich wie in 5M2H) führen. Dadurch

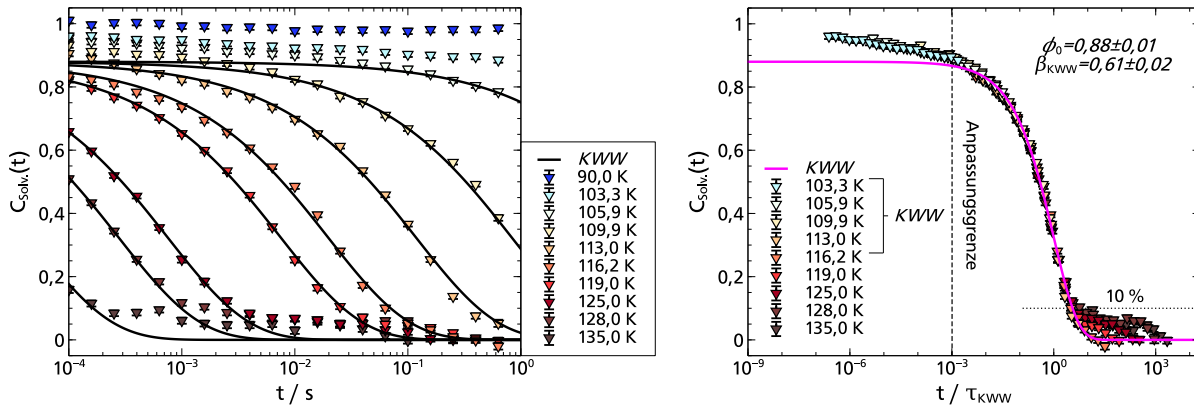


Abb. 4.31: Links: $C_{\text{Solv.}}(t)$ von Quinoxalin in einer 1P-H₂O-Mischung mit $\chi_{1\text{P}} = 93,4 \text{ mol\%}$. Die gezeigten KWWs entspringen der globalen Anpassung im Masterplot. Rechts: Masterplot von Quinoxalin in derselben 1P-H₂O-Mischung. Neben einem α - und schwachen β -Prozess ist ein weiterer Prozess bei langen Zeiten erkennbar, der mit zunehmender Temperatur bis zu einem Level von 10 % anteilig stärker wird. Um den α -Prozess zu beschreiben, wurde eine KWW-Funktion an die Daten angepasst, was $\phi_0 = 0,88 \pm 0,01$ und $\beta_{\text{KWW}} = 0,61 \pm 0,02$ als Ergebnis liefert. Die Anpassungsgrenze ist dabei identisch zur Auswertung der Messdaten von Quinoxalin in 1-Propanol und wurde so gewählt, dass der α -Prozess möglichst unabhängig vom schwachen β -Prozess beschrieben werden kann. Zusätzlich wurden zur Beschreibung des α -Prozesses nur die Temperaturen verwendet, die keinen zusätzlichen Prozess bei langen Zeiten zeigen.

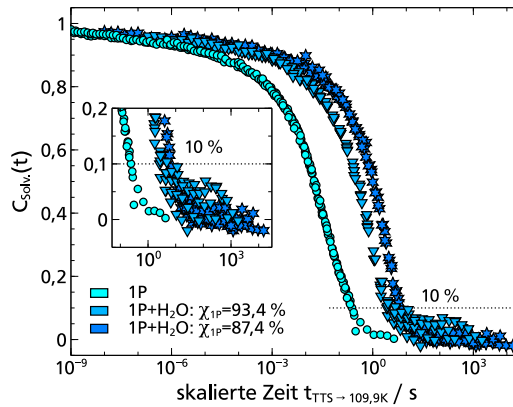


Abb. 4.32: Vergleich der verschiedenen Propanol-Wasser-Mischungen. Aufgetragen ist die Zeit-Temperatur-Superposition (TTS) der jeweiligen Solvations-Antwortfunktionen $C_{\text{Solv.}}(t)$ auf 109,9 K. Die unterschiedlichen Zeitskalen der Dynamik können auf die Unterschiede in der Glasübergangstemperatur zurückgeführt werden. Man erkennt zudem die unterschiedliche Stärke des Debye-artigen Prozesses, die nichttrivial vom Wasseranteil in der Mischung abhängt.

erhöht sich zunächst die Sichtbarkeit eines Debye-artigen Prozesses in der TSD. Der dazu konkurrierende Prozess ist die Bildung sogenannter kleiner Wassercluster [193, 194]. Wird der 1-Propanol-Wasser-Mischung also zusätzliches Wasser hinzugefügt, führt das letztendlich dazu, dass sich vermehrt Wassercluster bilden und dadurch wieder Bereiche von weniger verzweigtem 1-Propanol entstehen, wodurch die Sichtbarkeit des Debye-artigen Prozesses in der TSD wieder abnimmt.

Damit lassen sich die Erkenntnisse über den Debye-artigen Prozess in der TSD wie folgt zusammenfassen: Er wird nur dann in der TSD sichtbar, wenn sterische Hinderungen auf molekularer Ebene – ähnlich wie in der PCS – dafür sorgen, dass die Gesamtkorrelation nicht vollständig über die strukturelle α -Relaxation abfällt, sondern eine Restkorrelation übrig bleibt, die auf einer langsameren Zeitskala als der α -Prozess relaxiert. Eine solche sterische Hinderung kann dabei intrinsisch sein, wie in 5M2H oder gezielt auf- und abgebaut werden, wie in den 1-Propanol-Wasser-Mischungen. Die relative Stärke des Debye-artigen Prozesses in der TSD hängt dabei von der Wahrscheinlichkeit ab supramolekulare transiente Ketten in der ersten Solvatationshülle anzutreffen. Da die Anzahl der Ketten mit steigender Temperatur größer wird, nimmt dementsprechend auch die Wahrscheinlichkeit dafür zu diese Ketten in der ersten Solvatationshülle anzutreffen, womit letztendlich erklärt werden kann, dass der Debye-artige Prozess in der TSD mit steigender Temperatur relativ an Stärke gewinnt.

Kapitel 5

Neue Sonden für die TSD

Nachdem anhand verschiedener Untersuchungen, die im letzten Kapitel vorgestellt wurden, das Verständnis der TSD-Standardsonden Quinoxalin und Naphthalin vertieft und gewinnbringend angewandt werden konnte, wird darauf aufbauend in diesem Kapitel die Charakterisierung und Anwendung neuartiger TSD-Sonden vorgestellt. Zielsetzung bei der Suche nach Farbstoffen, die als TSD-Sonde eingesetzt werden können, war es zum einen die bislang eingeschränkte Auswahl an zur Verfügung stehenden TSD-Sonden zu erweitern und zum anderen – hierauf lag das Hauptaugenmerk – Farbstoffe zu finden, die auch dann noch als TSD-Sonde fungieren, wenn sie kovalent an Oberflächen oder Makromoleküle gebunden sind. Erst mit Hilfe derartiger Sonden wird es möglich das Potential der TSD-Messmethode vollständig auszuschöpfen und in neue Anwendungsgebiete vorzustoßen. Sobald man nämlich durch die kovalente Bindung sicher weiß, an welcher Position sich die TSD-Sonde befindet, ist die mit der TSD-Methode zugängliche dynamische Information nicht nur lokal, sondern kann darüber hinaus einer konkreten, lokalen Umgebung zweifelsfrei zugeordnet werden. Auf diese Weise ist es z.B. denkbar Grenzflächeneffekte poröser Systeme durch die Anbindung verschieden langer TSD-Sonden radial aufgelöst, sprich als Funktion des Abstands zur Porenwand, zu untersuchen und damit Fragestellungen zu beantworten, die mit anderen Messmethoden nur schwer zugänglich sind. Im Falle von Makromolekülen – um ein weiteres Anwendungsbeispiel zu nennen – könnte mit Hilfe der TSD-Methode die lokale Dynamik in unmittelbarer Nähe von chemisch oder biologisch aktiven Gruppen detektiert werden, wenn die TSD-Sonde an entsprechender Stelle angebunden wurde.

Anhand dieser zwei möglichen Anwendungsbeispiele wird anschaulich klar, warum es so erstrebenswert ist, neuartige TSD-Sonden mit den gewünschten Eigenschaften zu finden. Um letztendlich als TSD-Sonde genutzt werden zu können, müssen die infrage kommenden Farbstoffe gewisse Anforderungen erfüllen. Welche das konkret sind, wird im ersten Abschnitt dieses Kapitels anhand einer „Schritt-für-Schritt-Eignungsprüfung“ erläutert, die als Leitfaden für zukünftige Charakterisierung von Farbstoffen hinsichtlich ihrer Eignung als TSD-Sonden genutzt werden kann. Der zweite Abschnitt stellt dann neue TSD-Sonden auf Basis des unpolaren Farbstoffs Naphthalin vor, die sich prinzipiell für oben genannte Anwendungen nutzen lassen. Die Erkenntnisse, die mit neuen polaren TSD-Sonden auf Basis von Indol erzielt wurden, werden im letzten Abschnitt präsentiert. In einem biochemisch (in der Krebsforschung) relevanten Heptapeptid, konnte dabei erstmals ein kovalent gebundenes Farbstoffmolekül als TSD-Sonde genutzt werden. Vielmehr noch eröffnen diese, am Ende jenes Abschnitts gezeigten, Ergebnisse an einem konkreten Anwendungsbeispiel der TSD-Methode ein völlig neues Anwendungsgebiet in der Zukunft.

5.1 Anforderung an neue TSD-Sonden

Damit sich ein Farbstoff als TSD-Sonde eignet, muss er einige Anforderungen erfüllen, die in diesem Abschnitt näher erläutert werden. Die Anforderungen lassen sich dabei ganz grundsätzlich in zwei Kategorien einteilen. Einerseits ergeben sich Anforderungen aus dem Anwendungsgebiet, in dem die zukünftigen TSD-Sonden eingesetzt werden sollen und auf der anderen Seite sind Anforderungen durch das zur Verfügung stehende Messsystem gegeben. Die im Folgenden vorgestellte Anforderungsliste ist das Ergebnis einiger im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Charakterisierungen von Farbstoffen. Sie kann deshalb auch als Leitfaden bzw. „Schritt-für-Schritt-Anleitung“ genutzt werden, um weitere Farbstoffe hinsichtlich ihrer Eignung als TSD-Sonden zu charakterisieren.

① **Löslichkeit**

Die erste Frage, die sich bei der Charakterisierung von potentiellen neuen TSD-Sonden stellt, ist ob sich der Farbstoff in der Substanz löst, in der er später zum Einsatz kommen soll. Besonders wenn mit unpolaren Farbstoffen polare Lösungsmittel – dasselbe gilt auch für den umgekehrten Fall – untersucht werden sollen oder der Farbstoff später selektiv in Mischungen gelöst werden soll, muss überprüft werden, wie gut die Löslichkeit ist. Da die typischen Farbstoff-Lösungsmittel-Konzentrationen allerdings gering sind (vgl. Abschnitt 3.3) stellt sich in der Praxis heraus, dass die Löslichkeit der potentiellen TSD-Sonde in der Probensubstanz zumeist keine Einschränkung darstellt. Bei sehr viskosen Flüssigkeiten kann es allerdings helfen deren Oberflächenspannungen – über die Erhöhung der Temperatur – herabzusetzen, damit sich der Farbstoff besser in einer solchen Flüssigkeit lösen kann. Unabhängig davon empfiehlt es sich aber eine potentielle neue TSD-Sonde zunächst in bekannten, mit der TSD-Methode gut verstandenen, Lösungsmitteln zu charakterisieren. 2-MTHF und 1-Propanol eignen sich zu diesem Zweck besonders.

② **Unterkühlbarkeit der Probe**

Da der Probe zugesetzte Farbstoffmoleküle grundsätzlich eine Verunreinigung dieser Probe darstellen, kristallisiert sie beim Abkühlen leichter. Ursächlich dafür ist, dass durch die Anwesenheit der Farbstoffmoleküle die Energiebarriere, die zur Ausbildung eines Kristallisationskeimes überwunden werden muss, herabgesetzt wird (heterogene Nukleation). Wie stark dieser Effekt ist, hängt vom verwendeten Lösungsmittel und von dem Temperaturbereich ab, in dem man die Probe untersuchen möchte und muss im Einzelfall betrachtet werden. Zusätzlich muss, gerade wenn sich ein Farbstoff schlecht in einem Lösungsmittel löst, beim Abkühlprozess auf Entmischungseffekte geachtet werden. Bei den bisherigen Untersuchungen haben beide nachteiligen Effekte allerdings keine Rolle gespielt.

③ **Geeignete Anregungswellenlänge**

Um eine TSD-Sonde als solche verwenden zu können, muss sie optisch angeregt werden. Durch Absorptionsuntersuchungen lässt sich dafür die optimale Wellenlänge herausfinden. Mit Hilfe der drei zur Verfügung stehenden Anregungswellenlängen lässt sich dabei nahezu jeder Farbstoff anregen. Um nach Möglichkeit allerdings zu verhindern, dass höhere Zustände oder auch das Lösungsmittel angeregt werden, sollte immer die energetisch niedrigste Wellenlänge gewählt werden.

④ **Quantenausbeute des Triplett-Zustands**

Je höher die Quantenausbeute des Triplett-Zustands ist, desto größer ist die Intensität der letztendlich detektierbaren Phosphoreszenz. Eine potentielle TSD-Sonde sollte demnach eine ausreichend

hohe Quantenausbeute bzw. Phosphoreszenzintensität aufweisen, um zeitaufgelöste Messungen durchführen zu können.

⑤ **Lebensdauer des Triplett-Zustands**

Die Lebensdauer des Triplett-Zustands gibt das zugängliche, zeitliche Messfenster vor. In Kombination mit der Phosphoreszenzintensität entscheidet sie darüber, ob und in welchem Bereich eine Messung durchführbar ist. Sie sollte typischerweise in der Größenordnung ms-s liegen, da der vorhandene Messaufbau darauf optimiert ist. Es gilt zu beachten, dass die Phosphoreszenzlebensdauer in der Regel eine Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit aufweist, was den Anwendungsbereich einer TSD-Sonde einschränken kann.

⑥ **Spektrale Eigenschaften**

Zu guter Letzt müssen die spektralen Eigenschaften einer potentiellen TSD-Sonde überprüft werden. Entscheidend ist eine gut aufgelöste Struktur des Phosphoreszenzspektrums, um daran Analysen vornehmen zu können und eine gesamte, durch die Lösungsmitteldynamik induzierte, spektrale Rotverschiebung von $\Delta \nu \geq 50 \text{ cm}^{-1}$.

5.2 Neue TSD-Sonden auf Basis Naphthalins

In diesem Abschnitt werden zwei Farbstoffe auf der Basis der TSD-Standardsonde Naphthalin hinsichtlich ihrer Eignung als TSD-Sonde untersucht. Es handelt sich dabei um 2-Naphthalinmethanol (2-NAM) und 2-Naphthalinmethanolacetyl (2-NAMA), deren Strukturformel zusammen mit der Naphthalins und des zur Charakterisierung verwendeten Lösungsmittels 2-MTHF in Abbildung 5.1 gezeigt ist. Durch die Acetylgruppe ist dabei besonders 2-NAMA geeignet, um es nach erfolgreicher Charakterisierung, kovalent an Oberflächen oder Makromoleküle zu binden. 2-NAM stellt hingegen die Zwischenstufe zwischen der bekannten TSD-Sonde Naphthalin und 2-NAMA dar und wird vorrangig deswegen untersucht, um besser nachvollziehen zu können, welche Molekülgruppe die bekannten Farbstoffeigenschaften Naphthalins auf welche Weise verändert. Prinzipiell lassen sich zudem auf Basis von 2-NAM und 2-NAMA weitere potentielle TSD-Sonden konstruieren, indem man zusätzliche Kohlenstoffatome in die Kette einbaut. Durch die Kombination solcher verschieden langer TSD-Sonden böte sich dann in Zukunft die Möglichkeit die Lösungsmitteldynamik als Funktion des Abstands zur Oberfläche, an die die TSD-Sonden kovalent gebunden werden, zu untersuchen.

Für die folgenden Untersuchungen hinsichtlich ihrer Eignung als TSD-Sonde, wurde 2-NAM von Sigma Aldrich (98 %) bezogen, während 2-NAMA in der Arbeitsgruppe von Christina M. Thiele⁵⁶ eigens für diese Untersuchungen durch Martin Leyendecker synthetisiert wurde. Gemäß des Leitfadens, der im vorherigen Abschnitt vorgestellt wurde, bestand der erste Test darin, 2-NAM und 2-NAMA in 2-MTHF zu lösen und anschließend zu unterkühlen. Da beides für beide Farbstoffe erfolgreich war, konnte direkt dazu übergegangen werden, Absorptionsspektren aufzunehmen, um daraus die ideale Anregungswellenlänge bestimmen zu können. Abbildung 5.2 zeigt dabei die in 2-MTHF aufgenommenen Absorptionsspektren, im Vergleich zu den bisher genutzten TSD-Sonden Quinoxalin und Naphthalin. Man erkennt, dass alle Farbstoffe auf Naphthalinbasis ein nahezu identisches Absorptionsverhalten aufweisen, was sich damit erklären lässt, dass die Naphthalinstruktur in 2-NAM und 2-NAMA die einzig phosphoreszierende Gruppe ist und die Methanol- bzw. Methanolacetylgruppe diese zumindest in der Absorptionscharakteristik nicht

⁵⁶ TU Darmstadt, Clemens-Schöpf-Institut für Organische Chemie und Biochemie

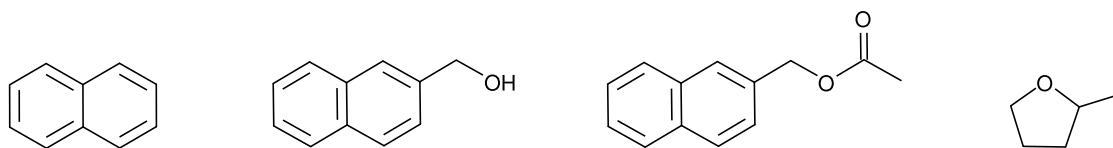


Abb. 5.1: V.l.n.r.: Naphthalin (NA), 2-Naphthalinmethanol (2-NAM) und 2-Naphthalinmethanolacetyl (2-NAMA), 2-Methyltetrahydrofuran (2-MTHF).

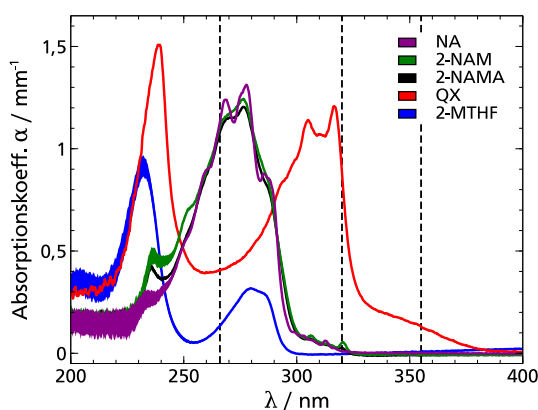


Abb. 5.2: Absorptionsspektren der Farbstoffe Naphthalin (NA), 2-NAM, 2-NAMA und Quinoxalin (QX), sowie des Lösungsmittels 2-MTHF. Die Daten Quinoxalins entstammen hierbei der Literatur [102]. Aufgetragen ist der Absorptionskoeffizient α über der Wellenlänge λ . Gestrichelt eingezeichnet die Anregungswellenlängen des TSD-Lasersystems. Da alle Farbstoffe auf Naphthalinbasis ein nahezu identisches Absorptionsverhalten aufweisen, können somit auch 2-NAM und 2-NAMA mit der Wellenlänge $\lambda = 266$ nm angeregt werden.

beeinflussen. Demnach lassen sich 2-NAM und 2-NAMA wie schon Naphthalin mit der Wellenlänge $\lambda = 266$ nm anregen.

Darauf aufbauend besteht der nächste Schritt darin zu überprüfen, ob 2-NAM und 2-NAMA ausreichend stark phosphoreszieren, was sich in der Regel mit der Messung der Lebensdauer des Triplett-Zustand verbinden lässt. Die Phosphoreszenzlebensdauer τ_{Phos} wurde dazu in Abhängigkeit der Temperatur gemessen. Abbildung 5.3 zeigt die Ergebnisse dieser Messung. Man erkennt zunächst, dass die Lebensdauer aller drei Farbstoffe in einem ähnlichen Bereich liegt und somit 2-NAM und 2-NAMA weiterhin geeignete TSD-Sonden-Kandidaten darstellen. Bei genauerer Betrachtung fällt auf, dass die Phosphoreszenzlebensdauer τ_{Phos} unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g näherungsweise konstant ist, während sie mit steigender Temperatur etwa linear abnimmt. Diese Temperaturabhängigkeit ist dabei bei 2-NAM und 2-NAMA etwas stärker ausgeprägt als bei Naphthalin, was damit erklärt werden kann, dass durch die Methanol- bzw. Methanolacetylgruppe zusätzliche Freiheitsgrade vorhanden sind, die dazu führen, dass die Wahrscheinlichkeit von strahlungslosen Übergängen in den Grundzustand mit zunehmender Temperatur stärker steigt als bei Naphthalin.

Nach diesen vielversprechenden Erkenntnissen steht als nächstes die Betrachtung der Phosphoreszenzspektren an. Wie üblich werden zunächst die Gesamtspektren, welche mit Hilfe des 150 Linien/mm Gitters aufgenommen wurden, betrachtet. Die entsprechenden Spektren von Naphthalin, 2-NAM und 2-NAMA sind in Abbildung 5.4 gezeigt. Man erkennt zunächst, dass alle Spektren bei $T = 97$ K eine ähn-

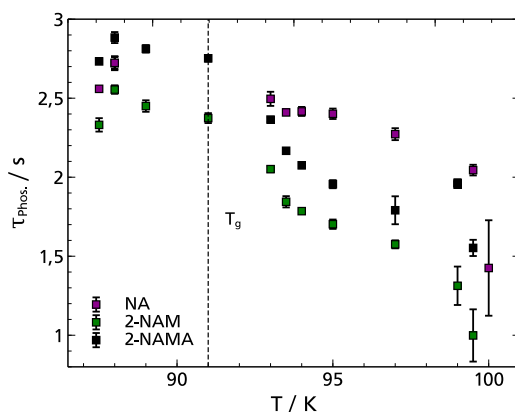


Abb. 5.3: Temperaturabhängige Phosphoreszenzlebensdauer τ_{Phos} der Farbstoffe Naphthalin, 2-NAM und 2-NAMA. Man erkennt, dass alle drei Farbstoffe eine ähnliche temperaturabhängige Phosphoreszenzlebensdauer aufweisen.

liche Struktur aufweisen. Die Verschiebung der gesamten Spektren von 2-NAM und 2-NAMA ist dabei für weitere TSD-Experimente unerheblich, da die Information über die Dynamik der ersten Solvatationshülle aus der relativen Position der Spektren ermittelt wird. Interessant ist allerdings, dass die Spektren von 2-NAM und 2-NAMA bei $T = 88,0 \text{ K}$ gegenüber denen Naphthalins und den eigenen bei $T = 97,0 \text{ K}$ verbreitert sind und zudem auf der Hochenergieseite eine andere Gewichtung der einzelnen Peaks aufweisen. Als Ursache für diese Beobachtung können typische Stoßverbreiterungseffekte ausgeschlossen werden, da sich die Probe bei $T = 88,0 \text{ K}$ im Glaszustand befindet und somit auf der experimentell zugänglichen Zeitskala als starr angesehen werden kann. Vielmehr ist davon auszugehen, dass die Ursache in der Molekülstruktur von 2-NAM und 2-NAMA zu finden ist. Dabei scheint es unabhängig davon zu sein, ob eine Methanol- bzw. Methanolacetylgruppe an das phosphoreszierende Naphthalinmolekül angebunden ist.

Weitere diesbezügliche Beobachtungen können bei der Betrachtung der Abbildung 5.5 gemacht werden. Dort sind die, mit dem 600 Linien/mm Gitter aufgenommenen, Phosphoreszenzspektren der Farbstoffe bei drei verschiedenen Temperaturen gezeigt. Man kann erkennen, dass sich die Struktur der Spektren mit steigender Temperatur ändert und somit immer mehr dem Spektrum von Naphthalin annähert. Es scheint somit, als ob 2-NAM und 2-NAMA eine strukturelle Ordnung bei tiefen Temperaturen ausweisen, die sich mit steigender Temperatur und damit einsetzender Lösungsmitteldynamik verändert. Eventuell handelt es sich dabei um eine Konformationsänderung. Vorstellbar ist beispielsweise, dass sich bei tiefen Temperaturen die Methanol- bzw. Methanolacetylgruppe näher am phosphoreszierenden Naphthalinmolekül befindet und dadurch die vibronischen Zustände verschoben werden. Da sich die genaue Positionierung der Methanol- bzw. Methanolacetylgruppe zwischen einzelnen Farbstoffmolekülen unterscheiden dürfte, ist damit auch der Einfluss auf die phosphoreszierenden Naphthalinanteile unterschiedlich stark, was letztendlich zu einer breiteren Verteilung des emittierten Phosphoreszenzlichts und damit einem verbreiterten Phosphoreszenzspektrum führen dürfte.

Um trotz dieses nachteiligen Effektes die spektrale Verschiebung der Spektren beurteilen zu können, wurde anhand der Spektren bei $T = 93,0 \text{ K}$ die spektrale Verschiebung relativ zu den tiefen und relativ zu hohen Temperaturen ausgewertet. Dafür wurde einmal die Hochenergieflanke angepasst, um die spektra-

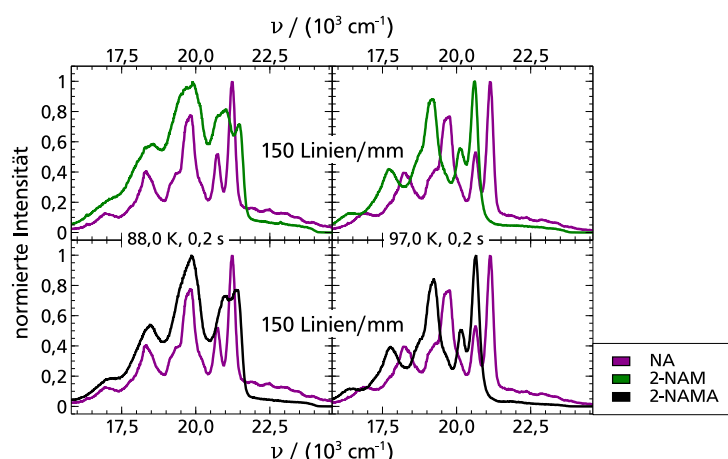


Abb. 5.4: Mit dem 150 Linien/mm Gitter bei zwei verschiedenen Temperaturen aufgenommene Phosphoreszenzspektren der Farbstoffe Naphthalin, 2-NAM und 2-NAMA. Aufgetragen ist die normierte Intensität über der Wellenzahl $\nu = 1/\lambda$. Man erkennt, dass alle Spektren bei $T = 97,0 \text{ K}$ eine ähnliche Struktur aufweisen, während die Spektren von 2-NAM und 2-NAMA bei $T = 88,0 \text{ K}$ gegenüber denen Naphthalins und den eigenen bei $T = 97 \text{ K}$ verbreitert sind. Zudem zeigen diese Spektren auf der Hochenergieseite eine andere Gewichtung der einzelnen Peaks.

le Verschiebung zu tiefen Temperaturen auswerten zu können und einmal der zweite sichtbare Peak, um die spektrale Verschiebung zu hohen Temperaturen beurteilen zu können. Die entsprechend angepassten Peakpositionen sind dabei in Abbildung 5.5 mit einem Pfeil markiert. Basierend auf einer solchen Auswertung konnten die Solvations-Antwortfunktion $C_{\text{Solv.}}(t)$ für 2-NAM und 2-NAMA bestimmt werden. Das diesbezügliche Ergebnis ist hierbei in Abbildung 5.6 darstellt. Gezeigt sind im Temperaturbereich von $T = 88,0 \text{ K}$ bis $T = 97,0 \text{ K}$ fünf verschiedene Temperaturen, welche in einem dynamischen Bereich von drei Dekaden (8 ms–5 s) aufgenommen wurden. Einschränkungen durch die temperaturabhängige Phosphoreszenzlebensdauer lagen dabei nicht vor, sodass bei allen Temperaturen der vollständige dynamische Bereich von drei Dekaden aufgenommen werden konnte. Zur Bestimmung der Normierungsfaktoren $\langle \nu(0) \rangle$ und $\langle \nu(\infty) \rangle$ wurden alle Messpunkte $t \leq 0,5 \text{ s}$ der tiefsten, sowie alle Messpunkte mit $t \geq 120 \text{ ms}$ (bei 2-NAMA $t \geq 50 \text{ ms}$) der höchsten Temperatur herangezogen. Damit ließ sich die gesamte spektrale Verschiebung zu $\Delta \nu_{2\text{-NAM}} = (137,6 \pm 5,7) \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta \nu_{2\text{-NAMA}} = (201,3 \pm 6,0) \text{ cm}^{-1}$ bestimmen. Beide Werte sind dabei größer als der mit Naphthalin in 2-MTHF gemessene Wert $\Delta \nu_{\text{NA}} = (88,0 \pm 1,4) \text{ cm}^{-1}$. Dies könnte einerseits eine Folge der spektralen Auswertung sein oder andererseits ein Indiz dafür sein, dass die Methanol- bzw. Methanolacetylgruppe dazu führen, dass sich das Dipolmoment bei Anregung in den Triplett-Zustand leicht ändert, wodurch nicht mehr nur die mechanische Solvation gemessen werden würde, sondern auch anteilig die dipolare Solvation und damit eine höhere gesamte spektrale Verschiebung $\Delta \nu$. Weiterhin fällt bei der Betrachtung der jeweiligen Solvations-Antwortfunktionen und den daran angepassten KWW-Funktionen auf, dass 2-NAM und 2-NAMA im vorliegenden Messfenster nahezu keinen Beitrag eines β -Prozesses zeigen bzw. der α -Prozess relativ betrachtet stärker ist als bei der Untersuchung mit Naphthalin. Der Streckungsparameter β_{KWW} des mit 2-NAM und 2-NAMA gemessenen α -Prozesses ist dabei kleiner als bei Naphthalin, was gleichbedeutend mit einer breiteren Verteilung der Relaxationszeiten ist. Dies lässt sich damit erklären, dass die lokale Dynamik der Lösungsmittelmoleküle im Falle von 2-NAM und 2-NAMA durch die Methanol- bzw. Methanolacetylgruppe beeinflusst

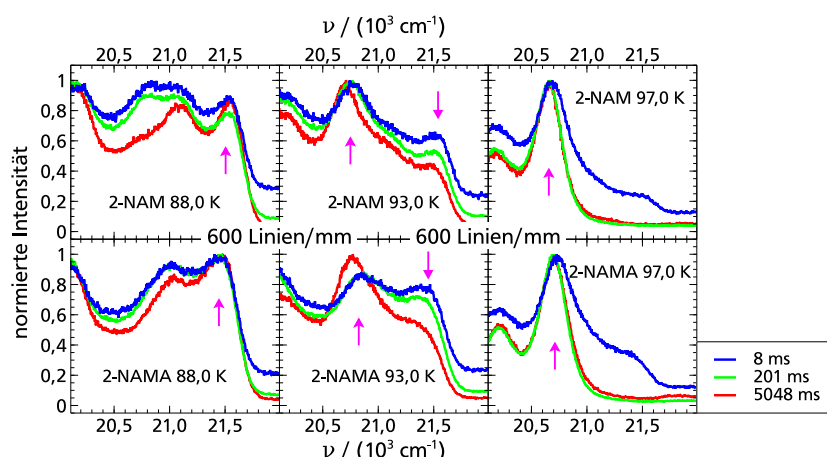


Abb. 5.5: Mit dem 600 Linien/mm Gitter bei drei verschiedenen Temperaturen aufgenommene Phosphoreszenzspektren der Farbstoffe 2-NAM und 2-NAMA. Aufgetragen ist die normierte Intensität über der Wellenzahl $\nu = 1/\lambda$. Man erkennt, dass sich die Struktur der Spektren mit steigender Temperatur ändert. Die magenta Pfeile markieren die Stellen, an denen die Spektren mit einem Gauß-Profil angepasst wurden.

wird. Da sich die genaue Positionierung dieser Methanol- bzw. Methanolacetylgruppen von Molekül zu Molekül unterscheidet, ist die Beeinflussung der Lösungsmitteldynamik in den jeweiligen Solvatationshüllen unterschiedlich stark. Die, über die gesamte Probe gemittelte, Dynamik wird dadurch insgesamt heterogener, was sich dann in einem kleiner werdenden β_{KWW} widerspiegelt. Wie groß die Unterschiede zwischen den einzelnen Farbstoffen tatsächlich sind, lässt sich dabei am besten anhand der Zeit-Temperatur-Superpositionen (TTS) auf $T = 95,0 \text{ K}$ beurteilen. In Abbildung 5.7 sind diese TTS-Kurven für Naphthalin, 2-NAM, 2-NAMA und Quinoxalin aufgetragen. Man erkennt, dass besonders Naphthalin und 2-NAM im Rahmen der Auswerteunsicherheit ein ähnliches Verhalten aufweisen und 2-NAMA nur geringfügig davon abweicht.

Damit lässt sich nach Abschluss aller Tests festhalten, dass die Farbstoffe 2-NAM und 2-NAMA als TSD-Sonde geeignet sind. Sie zeigen dabei in allen Belangen eine ähnliche Charakteristik wie der Standardfarbstoff Naphthalin, wenn man von der anspruchsvolleren Spektrenauswertung absieht. Auf Basis dieser Erkenntnisse kann angenommen werden, dass das Naphthalinmolekül die einzig phosphoreszierende Einheit in 2-NAM und 2-NAMA darstellt. Insbesondere für weitere Anwendungen ist diese Feststellung zentral, da man – so sie sich verallgemeinern lässt – durch die Modifikation bekannter TSD-Sonden neue TSD-Sonden passgenau für die jeweilige Anwendung kreieren kann, ohne dabei die wesentlichen Eigenschaften der ursprünglichen TSD-Sonde entscheidend zu verändern. Da man davon ausgehen kann, dass auch die kovalente Bindung einer TSD-Sonde an eine Oberfläche oder ein Makromolekül die Eigenschaften des phosphoreszierenden Teils der TSD-Sonde nicht maßgeblich beeinflusst (vor allem aufgrund des molekularen Abstands), rücken Untersuchungen der Lösungsmitteldynamik als Funktion des Abstands zur Oberfläche in greifbare Nähe.

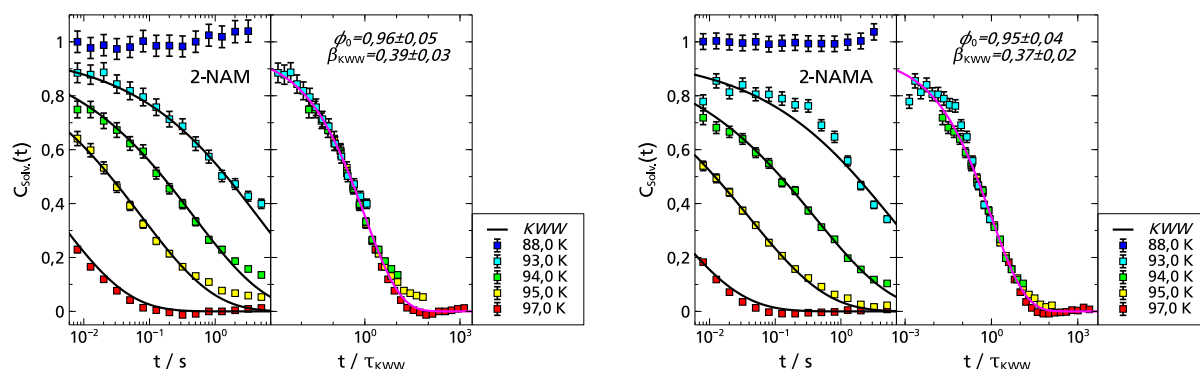


Abb. 5.6: Links: $C_{\text{Solv.}}(t)$ von 2-NAM in 2-MTHF. Die gezeigten KWWs dienen der Beschreibung des α -Prozesses und entspringen der globalen Anpassung im Masterplot. Die Anpassungsparameter sind $\phi_0 = 0,96 \pm 0,05$ und $\beta_{\text{KWW}} = 0,39 \pm 0,03$. Sowohl in den Daten, wie auch in den Anpassungsparametern ist dabei kein nennenswerter β -Prozess erkennbar. Rechts: $C_{\text{Solv.}}(t)$ von 2-NAMA in 2-MTHF. Die gezeigten KWWs dienen auch hier der Beschreibung des α -Prozesses und stammen aus der globalen Anpassung im Masterplot. Die Anpassungsparameter sind $\phi_0 = 0,95 \pm 0,04$ und $\beta_{\text{KWW}} = 0,37 \pm 0,02$ sind im Rahmen der Auswertungsunsicherheit zu denen 2-NAMs identisch. Es ist auch in 2-NAMA kein β -Prozess erkennbar.

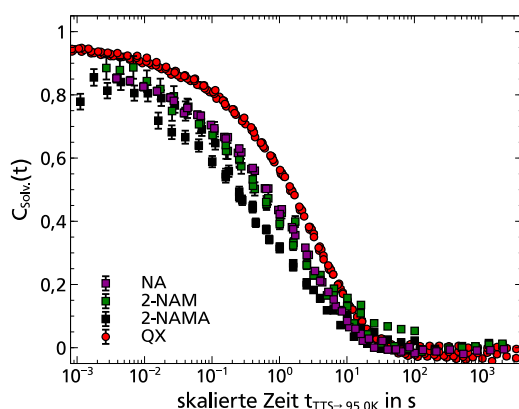


Abb. 5.7: Vergleich der Farbstoffe Naphthalin, 2-NAM, 2-NAMA und Quinoxalien im Lösungsmittel 2-MTHF. Aufgetragen ist die Zeit-Temperatur-Superposition (TTS) der jeweiligen Solvations-Antwortfunktionen $C_{\text{Solv.}}(t)$ auf 95,0 K. Man erkennt, dass besonders Naphthalin und 2-NAM im Rahmen der Auswerteunsicherheit ein ähnliches Verhalten aufweisen und 2-NAMA nur geringfügig davon abweicht.

5.3 Neue TSD-Sonden auf Basis Indols

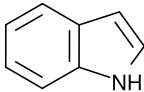
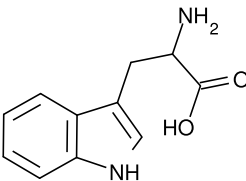
Die im vorherigen Abschnitt gesammelten Erkenntnisse bei der Suche nach neuen TSD-Sonden lassen sich nutzen, um weitere Farbstoffe hinsichtlich ihrer Eignung als TSD-Sonde zu charakterisieren. Da die phosphoreszierende Gruppe der auf Naphthalin basierten neuen TSD-Sonden ebenjenes unpolare Naphthalin ist und zudem die Charakteristik der neu gefunden TSD-Sonden eher dafür spricht, dass es sich ebenfalls um unpolare Farbstoffe handelt, ist es in zweierlei Hinsicht nun interessant und wünschenswert weitere polare TSD-Sonden zu finden. Zum einen stellt sich die Frage, ob sich die im letzten Abschnitt erzielten Erkenntnisse analog auf polare Farbstoffe übertragen lassen und zum anderen ist die bloße Verfügbarkeit an zusätzlichen polaren TSD-Sonden, welche sich idealerweise mit Quinoxalin kombinieren lassen, ein Gewinn an sich. Insbesondere längere Lebensdauern wären hier von Vorteil, um so auch hin zu längeren Zeiten messen zu können, was bisher nicht möglich ist. Farbstoffe (Rutheniumkomplexe, Phthalimide) die das Fenster zur Singulett-Solvatationsdynamik schließen, sprich mit kürzeren Lebensdauern, sind im Prinzip schon verfügbar [126].

Neue TSD-Sonden sollen dabei nicht einfach nur zum Selbstzweck gefunden werden, sondern nach Möglichkeit auch ein neues Anwendungsgebiet für die TSD eröffnen, in welchem die lokale Messtechnik ihre Stärken vollständig entfalten und damit Erkenntnisse zum jeweiligen Forschungsgebiet beitragen kann, die mit anderen Messmethoden nicht ohne Weiteres zu erzielen sind.

Die Biophysik und Biochemie stellen solche Anwendungsgebiete dar. Gerade bei Fragestellungen, die Funktionalität und Stabilität von Proteinen und Peptiden betreffen, spielt die Dynamik in den entsprechenden Solvatationshüllen eine große Rolle und ist Gegenstand aktueller Forschung [1–15]. Mit der lokalen TSD-Methode könnten hier wertvolle neue Einblicke gewährt werden.

Um die Stärken der TSD in diesem großen Anwendungsgebiet nutzen zu können, müssen dafür allerdings passende TSD-Sonden gefunden werden. Idealerweise sind das Farbstoffe, deren als phosphoreszierende Gruppe ohnehin schon in zahlreichen Biomolekülen vorkommt, da dadurch die aufwendige Synthese von TSD-Sonden an die zu untersuchenden Moleküle wegfallen kann. Zusätzlich ist es von Vorteil, wenn sich die Molekülstruktur einer neuen TSD-Sonde nicht allzu sehr von der Struktur der bisher bekannten Farbstoffe unterscheidet, da so die Wahrscheinlichkeit steigt, dass dieser ähnliche Eigenschaften besitzt wie die bekannten Farbstoffe.

Unter Berücksichtigung dieser Aspekte bietet sich Indol als potentielle, polare TSD-Sonde an, da es in der natürlich vorkommenden, essentiellen Aminosäure Tryptophan bereits enthalten ist. In verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführte Messungen der Phosphoreszenzlebensdauer [171, 197] und der Quantenausbeute des Triplettzustands [198–200], sowie eine ausführliche MD ab intio Beschreibung von sowohl Singulett- wie auch Triplettzuständen [201, 202] deuten bereits darauf hin, dass der Farbstoff Indol sich als TSD-Sonde eignen könnte. In Tabelle 5.1 sind die Strukturformel, sowie wesentliche Eigenschaften Indols zusammengefasst. Ein weiterer Vorteil von Indol besteht darin, dass die essentiellen Aminosäure Tryptophan (Strukturformel vgl. Tabelle 5.1) und deren Derivate, welche in der Biophysik und -chemie eine große Rolle spielen, einen Indolanteil enthalten. Nicht nur das, Tryptophan sowie zahlreiche Tryptophanderivate sind auch ohne maßgeschneiderte Synthese kommerziell erhältlich. Auch für Tryptophan (und dessen Derivate) wurden bereits Messungen der Phosphoreszenzlebensdauer [2, 171, 200, 203] und Quantenausbeute des Triplettzustands [2, 198–200] durchgeführt, die zeigen, dass die Ergebnisse in der selben Größenordnung wie bei Indol liegen. UV-Absorptionsmessungen zeigen zudem, dass sowohl eine Anregung von Indol, als auch von Tryptophan mit dem vorhandenen Lasersystem unter Verwendung der Wellenlänge $\lambda = 266 \text{ nm}$ möglich ist [199, 204]. Vorbehaltlich einer tatsächlich vorhandenen, nicht

Farbstoff	Indol	Tryptophan
Strukturformel		
μ_G	$(2,02 \pm 0,11) \text{ D [202]}$	
μ_E	$(1,47 \pm 0,18) \text{ D [202]}$	
$ \Delta\mu $	$(0,55 \pm 0,21) \text{ D}$	
$\tau_{\text{Phos.}}(T < T_g)$	$\approx (6,5 - 7) \text{ s [171, 197]}$	$\approx 6 \text{ s [171]}$

Tab. 5.1: Strukturformel und wesentliche Eigenschaften von Indol und Tryptophan. Mit μ_G ist das Dipolmoment des Grundzustands bezeichnet und mit μ_E das des Tripletzustands. $\Delta\mu$ ist die Differenz der beiden Dipolmomente. Zum Vergleich: $\Delta\mu_{\text{QX}} = 1,31 \text{ D}$ und $\Delta\mu_{\text{NA}} = 0,15 \text{ D [109]}$.

zu kleinen ($\Delta\nu > 50 \text{ cm}^{-1}$), gesamten spektralen Verschiebung – wofür es Indizien gibt [197] – deuten die Erkenntnisse aus der Literatur stark darauf hin, dass sich sowohl Indol als auch Tryptophan als TSD-Sonden eignen. Ausgehend davon dürften sich auch noch komplexere Strukturen wie die Verkettung mehrerer Aminosäuren zu sogenannten Peptiden oder gar Proteine mit Hilfe der TSD untersuchen lassen. Untersuchungen von solchen Systemen mit Hilfe von Phosphoreszenzmethoden (hauptsächlich Lebensdauer-messungen) legen die Machbarkeit von TSD-Untersuchungen nahe [1, 2, 8, 171, 200].

Um die Messmethode wirklich für biochemische Anwendungen interessant zu machen, sollten TSD-Untersuchungen in biochemisch interessanten Lösungsmitteln durchgeführt werden. Da Wasser aufgrund der bekannten Kristallisationseigenschaft, im für die TSD zugänglichen Temperaturbereich ausscheidet, muss eine Alternative gefunden werden. Glycerin-Wasser Mischungen bieten sich hierfür aus mehreren Gründen an. Zum einen sind sie für die Kryokonservierung von Zellen und sonstigen biologischen Systemen ein beliebtes Lösungsmittel [3, 4, 6, 8, 15] und zum anderen lassen ausführliche Messungen der dielektrischen Spektroskopie [23] darauf schließen, dass Glycerin-Wasser-Mischungen bestimmter Mischungsverhältnisse mit der TSD messbar sein könnten. Entscheidend hierfür ist die Frage, ob eine Normierung bei hohen Temperaturen (sprich $\nu(\infty)$) bestimmt werden kann. Pures Glycerin mit $T_g \approx 190 \text{ K}$ [23] lässt sich zwar nicht mit Quinoxalin normieren [149], allerdings hat eine Glycerin-Wasser-Mischung ein niedrigeres T_g als pures Glycerin und Indol eine längere Lebensdauer als Quinoxalin. Beide Effekte führen dazu, dass bestimmte Glycerin-Wasser Mischungen normierbar sein dürften.

Im Rahmen dieses Abschnitts wird zunächst Indol als potentielle, polare TSD-Sonde in der van-der-Waals-Flüssigkeit 2-MTHF charakterisiert und mit der ebenfalls polaren TSD-Sonde Quinoxalin verglichen. Anschließend wird Cbz-Tryptophan, sprich mit einer Cbz-Schutzgruppe versehenes und somit in 2-MTHF lösliches Tryptophan, untersucht. Hierbei liegt der Fokus darauf, ob es sich ebenfalls als TSD-Sonde eignet und welchen Einfluss die nicht-phosphoreszierenden Moleküleile auf die Reorientierung der Lösungsmittelmoleküle haben. Darauf folgend wird Indol in der wasserstoffbrückenbildenden Flüssigkeit 1-Propanol untersucht, um zu verstehen, was Indol genau in solchen, der biochemischen Anwendung näheren, Systemen misst und wo die Unterschiede zu den bisher verwendeten TSD-Sonden liegen. Es folgt die Vermessung von Indol in 2-Ethyl-1-Butanol, einem Lösungsmittel, dass nur Dank der längeren Lebensdauer von Indol normiert werden kann und somit erstmals mit Hilfe der TSD vollständig gemessen werden konnte. Darauf aufbauend werden die Erkenntnisse, die bei der Messung von Indol in einer Glycerin-Wasser-Mischung, sprich einem biologisch relevanten Lösungsmittel(gemisch) erzielt werden

konnten, vorgestellt. Abschließend werden Ergebnisse präsentiert, die an einem für die TSD hochkomplexen Modell-Heptapeptid mit Relevanz in der Krebsforschung [205] in der selben Glycerin-Wasser-Mischung generiert wurden. Die Aminosäure Tryptophan dient hierbei als TSD-Sonde in dem biochemisch relevanten Messsystem.

5.3.1 Indol in 2-Methyltetrahydrofuran

Wie bereits in der Einleitung dieses Abschnitts beschrieben, soll die potentielle, polare TSD-Sonde Indol hinsichtlich ihrer Eignung als solche charakterisiert werden. Dies soll zunächst in der gut verstandenen van-der-Waals-Flüssigkeit 2-MTHF erfolgen, bevor die Charakterisierung in der komplexeren wasserstoffbrückenbildenden Flüssigkeit 1-Propanol abgeschlossen wird (vgl. Abschnitt 5.3.3). Indol ($\geq 99\%$) wurde dazu von Sigma Aldrich und 2-MTHF (99%, stabilisiert mit 150-400 ppm Butylhydroxytoluol) wie bereits zuvor von Alfa Aesar bezogen.

Gemäß dem Leitfaden aus Abschnitt 5.1 muss dazu die Löslichkeit im zu untersuchenden Lösungsmittel, die Unterkühlbarkeit desselben, eine Anregbarkeit mit dem zur Verfügung stehenden Lasersystem, eine ausreichende Quantenausbeute des Triplettzustand (sprich Emissionsintensität), eine gut aufgelöste Struktur des Phosphoreszenzspektrums, eine Phosphoreszenzlebensdauer im Bereich von ms-s und eine ausreichend große gesamte spektrale Verschiebung $\Delta \nu$ vorliegen, ohne dass die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel über den gewünschten Rahmen hinaus geht. Auch wenn bisherige Untersuchungen eine solche Eignung nahelegen [171, 197–200, 204], muss die Eignungsprüfung aus zwei Gründen dennoch für den konkreten Fall durchgeführt werden. Einerseits ist die Größenordnung der gesamten spektralen Verschiebung noch unbekannt und andererseits ist zwecks der Charakterisierung von Indol ein direkter Vergleich mit dem polaren Farbstoff Quinoxalin anzustreben, wofür die Datenlage noch geschaffen werden muss.

Da die Löslichkeit des polaren Farbstoffs Indol ($\mu_G = (2,02 \pm 0,11)\text{D}$, vgl. Tabelle 5.1) im ebenfalls polaren 2-MTHF ohne Weiteres gegeben ist und sich das Farbstoff/Lösungsmittel-Gemisch ohne Probleme unterkühlen lässt, wurde mittels Absorptionsmessungen untersucht, mit welcher Wellenlänge sich Indol anregen lässt. Das Resultat dieser Messungen ist im linken Teil von Abbildung 5.8 dargestellt und zeigt das vom Lösungsmittel bereinigte Absorptionsspektrum im Vergleich zu Quinoxalin (polar) und Naphthalin (unpolar). Es zeigt sich, dass die potentielle TSD-Sonde Indol ein zu Naphthalin ähnliches Absorptionsspektrum aufweist und mit der Wellenlänge $\lambda = 266\text{ nm}$ angeregt werden kann. Darüber hinaus stimmt der für Indol gemessene Absorptionskoeffizient mit dem in der Literatur für verschiedene Lösungsmitteln bestimmten Absorptionskoeffizienten überein [204], was darauf schließen lässt, dass Lösungsmittelabhängigkeit ähnlich gering ist, wie bei den bisher verwendeten TSD-Sonden.

Da Indol nun mit dem vorhandenen Lasersystem angeregt werden kann, wurden im nächsten Schritt die Phosphoreszenzspektren im Rahmen einer Solvatationsmessung aufgenommen, welche später im Detail beschrieben und analysiert wird. Die Farbstoff/Lösungsmittel-Konzentration dieser Messungen betrug hierbei $\chi_{\text{Indol}} = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/mol}$. In Abbildung 5.8 sind die Phosphoreszenzspektren, welche mit der Literatur übereinstimmen [197, 206], rechts dargestellt. Da sie bei verschiedenen Temperaturen und mit zwei Gittern unterschiedlicher Bandbreite aufgenommen wurden, kann man ihnen mehrere Erkenntnisse entlocken. Erstens ist es offensichtlich so, dass die Quantenausbeute des Triplettzustands bei verschiedenen Temperaturen ausreichend hoch ist, um Spektren aufnehmen zu können. Zweitens sind die einzelnen Peaks ausreichend gut aufgelöst und separiert, um an ihnen eine spektrale Verschiebung des gesamten Spektrums analysieren zu können. Besonders der hochenergetische Peak bei $\nu \approx 24750 \text{ cm}^{-1}$

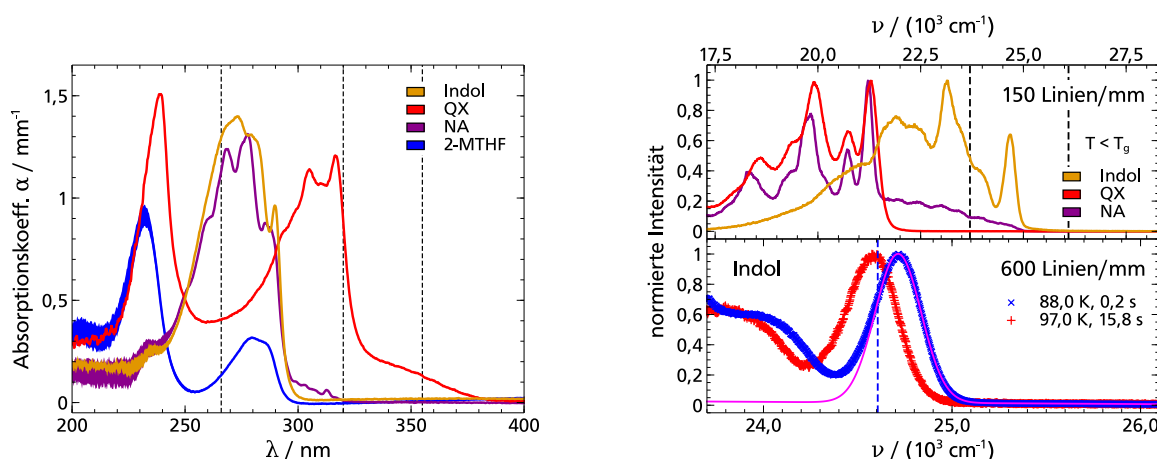


Abb. 5.8: Links: Vergleich der, vom Lösungsmittel bereinigten, Absorptionsspektren verschiedener Farbstoffe. Die Messungen wurden in 2-MTHF durchgeführt. Als gestrichelte Linien sind die vorhandenen Anregungswellenlängen des Lasersystems eingezeichnet. Die Daten für Quinoxalin wurden der Literatur entnommen [102]. Man erkennt, dass die potentielle TSD-Sonde Indol ein zu Naphthalin ähnliches Absorptionsspektrum aufweist und mit der Wellenlänge $\lambda = 266 \text{ nm}$ angeregt werden kann. Rechts: Phosphoreszenzspektren von Indol in 2-MTHF. Aufgetragen ist die normierte Intensität über der Wellenzahl $\nu = 1/\lambda$. Oben: Vergleich der in 2-MTHF unterhalb von T_g mit dem 150 Linien/mm Gitter aufgenommenen Spektren Indols, Naphthalins und Quinoxalins. Es fällt auf, dass das Spektrum Indols sich deutlich von denen der beiden anderen Farbstoffen unterscheidet, was aber im Einklang mit der Literatur steht [197, 206]. Unten: Mit dem 600 Linien/mm Gitter aufgenommene Spektren Indols. Während das blaue Spektrum mit dem unrelaxierten Lösungsmittel in Verbindung steht, bezieht sich das rote auf das vollkommen relaxierte Lösungsmittel. Zudem ist die exemplarische Anpassung der Hochenergieflanke mittels eines modifizierten Gauß-Profiles (magenta) im entsprechenden Bereich gezeigt. Der Unterschied in der spektralen Position beider Spektren gibt die Stärke der gesamten spektralen Verschiebung $\Delta\nu = (135,3 \pm 0,8) \text{ cm}^{-1}$ an. Allein die Betrachtung der gut aufgelösten und separierbaren Spektrstruktur, sowie die Rotverschiebung bei höheren Temperaturen, legt nahe, dass sich Indol als TSD-Sonde eignet.

eignet sich, aufgrund seiner guten Separation von den weiteren Peaks und der daraus resultierenden geringen Beeinflussung durch selbige, hervorragend zur Spektralanalyse. Und drittens ist erkennbar, dass die Spektren mit der steigender Temperatur rotverschieben und die gesamte spektrale Verschiebung $\Delta\nu = (135,3 \pm 0,8) \text{ cm}^{-1}$ beträgt, was sich mit den Indizien aus der Literatur deckt [197]. All diese Erkenntnisse sprechen zusammen genommen sehr stark dafür, dass die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel nicht über den gewünschten Rahmen hinaus geht und Indol als TSD-Sonde genutzt werden kann. Einer Solvationsmessung sowie einem darauf aufbauenden Vergleich mit dem ebenfalls polaren Farbstoff Quinoxalin steht somit nichts mehr im Wege.

Um die Messzeit dieser Solvationsmessung mit einer erwartbaren temperaturabhängigen Lebensdauer, deren Maximalwert $\tau_{\text{Indol}} \approx 6.5 \text{ s}$ für $T < T_g$ beträgt [171] und somit mit kleinen Repetitionsraten des Laser einhergeht, optimal zu gestalten, wurde von der üblichen Datenaufnahme abgesehen, da diese eine Messzeit von (36 – 72) Stunden je Temperatur in Anspruch genommen hätte. Stattdessen ist es im Falle solch langer Lebensdauern zeitlich effektiver nur die erste Dekade nach dem üblichen Verfahren

aufzunehmen und alle folgenden Dekaden durch die Verwendung der kinetischen Serie zu detektieren (vgl. Abschnitt 3.4.2). Der Vorteil dieses Vorgehens ist, neben der kürzeren Gesamtmessdauer (Messzeit je Temperatur bei (11,5-20,5) Stunden), dass sich mit einer Messung sowohl die Solvations-Antwortfunktionen $C_{\text{Solv.}}(t)$, wie auch die Phosphoreszenzlebensdauer bestimmen lässt.

In Abbildung 5.9 sind die Solvations-Antwortfunktion $C_{\text{Solv.}}(t)$ von Indol in 2-MTHF inklusive der KWW-Auswertung gezeigt. Es wurden im Temperaturbereich von $T = 88,0 \text{ K}$ bis $T = 97,0 \text{ K}$ sechs verschiedene Temperaturen mit einem dynamischen Bereich von drei Dekaden (0,02 s-15,8 s) aufgenommen. Es liegt dabei keine Limitation des dynamisch zugänglichen Messfensters vor, da die Phosphoreszenzlebensdauer – $\tau_{\text{Indol}, 88 \text{ K}} = (6,55 \pm 0,05) \text{ s}$, $\tau_{\text{Indol}, 94 \text{ K}} = (5,73 \pm 0,11) \text{ s}$ – im Einklang mit der Literatur [171] nur eine geringe Temperaturabhängigkeit aufweist. Zur Bestimmung der Normierungsfaktoren $\langle \nu(0) \rangle$ und $\langle \nu(\infty) \rangle$ wurden jeweils alle Messpunkte mit $t \leq 1 \text{ s}$ der tiefsten, bzw. alle mit $t \geq 1 \text{ s}$ höchsten Temperatur verwendet, woraus sich die gesamte spektrale Verschiebung $\Delta \nu = (135,3 \pm 0,8) \text{ cm}^{-1}$ bestimmen ließ. Dass dieser Wert kleiner ist als der mit Quinoxalin in 2-MTHF gemessene Wert ($\Delta \nu_{\text{QX}} = (254,8 \pm 3,2) \text{ cm}^{-1}$), aber größer ist als die mit Naphthalin in 2-MTHF gemessene gesamte spektrale Verschiebung ($\Delta \nu_{\text{NA}} = (88,0 \pm 1,4) \text{ cm}^{-1}$), ist eine direkte Folge der farbstoffspezifischen Änderung des Dipolmoments $|\Delta \mu|$ bei Anregung in den Triplett-Zustand [38]. Auch hier gilt $|\Delta \mu|_{\text{QX}} > |\Delta \mu|_{\text{Indol}} > |\Delta \mu|_{\text{NA}}$ (vgl. Tabelle 2.1 und 5.1).

Bei der Betrachtung der Daten und deren Auswertung zeigt sich, dass neben dem dominanten α -Prozess auch ein schwacher β -Prozess sichtbar ist. Die KWW-Analyse ergab hierbei $\phi_0 = 0,93 \pm 0,01$ und $\beta_{\text{KWW}} = 0,53 \pm 0,01$, wobei die Anpassungsgrenze dabei analog zu Quinoxalin in 2-MTHF gewählt wurde. Die Tatsache, dass die Messung der Solvations-Antwortfunktion $C_{\text{Solv.}}(t)$, sowie die Analyse nach dem üblichen Schema für Indol möglich ist, zeigt dass Indol alle Anforderungen an eine TSD-Sonde erfüllt und demnach als solche verwendet werden kann.

Es stellt sich somit die Frage, wie sich die, mit der neuen TSD-Sonde Indol, erzielten Ergebnisse mit denen der bisherigen Farbstoffe vergleichen lassen. Da es sich bei Indol um ein polares Molekül handelt, liegt ein Vergleich mit der ebenfalls polaren TSD-Sonde Quinoxalin nahe. Beim Vergleich der Ergebnisse der KWW-Analyse stellt man direkt fest, dass im Rahmen der Mess- und Auswertegenauigkeit keine Unterschiede zwischen den mit Indol und Quinoxalin in 2-MTHF erzielten Ergebnissen vorliegen, d.h. sowohl der α -Prozess wie auch das Stärkenverhältnis von α - zu β -Prozess sind für die polaren Farbstoffe Quinoxalin und Indol identisch. Demnach müssten sich die Solvations-Antwortfunktionen $C_{\text{Solv.}}(t)$ der beiden TSD-Sonden, die aufgrund der unterschiedlichen Lebensdauern der Farbstoffe die Relaxation der 2-MTHF-Moleküle bei derselben Temperatur zu verschiedenen Zeiten messen, ohne weiteres Zutun auch ergänzen. Abbildung 5.10 zeigt genau dies. Ohne jegliche Skalierung ergänzen sich die Datensätze von Quinoxalin und Indol im Rahmen der Messgenauigkeit nahezu perfekt. Die leichten Abweichungen sind auf Genauigkeit der Temperatursensoren im Messbau zurückzuführen, die bei dem fragilen Glasbildner 2-MTHF durchaus zu den sichtbaren, aber dennoch geringen Unterschieden führen können. Durch die Kombination der beiden polaren TSD-Sonden ist es nun möglich die dipolare TSD-Daten über fünf Dekaden, bei zwei Dekaden Überlapp, aufzunehmen. Mit der neuen, polaren TSD-Sonde Indol erweitert sich dadurch das Messfenster der TSD erstmals hin zu längeren Zeiten. Die Qualität dieser Erweiterung geht dabei weit über die Qualität der bisher berichteten Erweiterung des Messfensters hin zu kürzeren Zeiten hinaus, da Solvations-Antwortfunktionen direkt verglichen werden konnten und nicht lediglich Zeitkonstanten in einem Arrheniusplot [126].

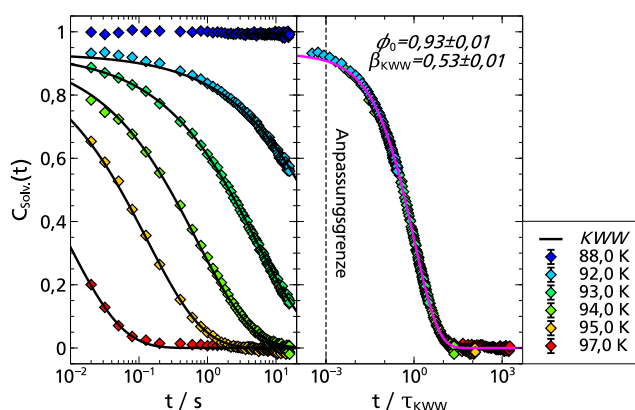


Abb. 5.9: Links: $C_{Solv.}(t)$ von Indol in 2-MTHF. Die gezeigten KWWs entspringen der globalen Anpassung im Masterplot. Rechts: Masterplot von Indol in 2-MTHF. Sowohl ein α - als auch ein schwacher β -Prozess sind hierin gut erkennbar. Um den α -Prozess zu beschreiben, wurde eine KWW-Funktion an die Daten angepasst, was $\phi_0 = 0,93 \pm 0,01$ und $\beta_{KWW} = 0,53 \pm 0,01$ als Ergebnis lieferte. Die Anpassungsgrenze wurde dabei so gewählt, dass der α -Prozess möglichst unabhängig vom schwachen β -Prozess beschrieben werden kann und ist zudem identisch mit der gewählten Anpassungsgrenze, die bei der Auswertung der Messdaten des ebenfalls polaren Farbstoffs Quinoxalin in 2-MTHF verwendet wurde.

5.3.2 Cbz-Tryptophan in 2-Methyltetrahydrofuran

Mit der erfolgreichen Charakterisierung des neuen, polaren TSD-Farbstoffes Indol in 2-MTHF und einer damit verbundenen Zeitfenstererweiterung hin zu längeren Zeiten – was schon einen Erfolg an sich darstellt – ist der erste Schritt hin zur Anwendbarkeit der Messmethode TSD im biochemischen Bereich gelungen. Darauf aufbauend werden in diesem Abschnitt die Ergebnisse einer ersten Farbstoffmodifikation präsentiert. Dabei handelt es sich um Cbz-Tryptophan (97 %), welches von Sigma Aldrich bezogen wurde und dessen Strukturformel in Abbildung 5.11 dargestellt ist. Es wird in 2-MTHF hinsichtlich seiner Eignung als Farbstoff charakterisiert. Cbz-Tryptophan ist dabei ein mit einer Cbz- Schutzgruppe versehenes Tryptophan, welches wiederum eine natürlich vorkommende, essentielle Aminosäure ist und somit in zahlreichen Peptiden und Proteinen vorkommt. Tryptophan sowie Cbz-Tryptophan enthalten beide eine Indolgruppe, von der man analog zu den Erkenntnissen der Naphthalinderivate hoffen darf, dass sie die einzig phosphoreszierende Gruppe ist. Die Wahl fiel aus zweierlei Gründen auf Cbz-Tryptophan: Zum einen ist es in 2-MTHF löslich, wohingegen Tryptophan bereits in geringer Konzentration ausfällt und zum anderen ist es im Hinblick auf die biochemische Anwendung interessant, ob ein Phenylring in nächster Nähe zur phosphoreszierende Gruppe auf Einfluss dieselbe nimmt, z.B. durch Phosphoreszenzlöschung (Quenching). Die Aminosäuren Tryosin und Phenylalanin besitzen beispielsweise ebenfalls einen Phenylring. Im Folgenden werden nun die Ergebnisse der Untersuchungen hinsichtlich der Eignung von Cbz-Tryptophan als TSD-Sonde vorgestellt, dabei wird im Wesentlichen analog zum vorherigen Abschnitt vorgegangen. Demnach wurden nach erfolgreicher Lösung von Cbz-Tryptophan in 2-MTHF und einem unproblematischen Kühlverhalten dieser Farbstoff/Lösungsmittel-Mischung, weitere Erkenntnisse mittels einer Absorptionmessung gesammelt, um herauszufinden mit welcher Wellenlänge sich Cbz-Tryptophan anregen lässt. Cbz-Tryptophan (97 %) wurde dazu von Sigma Aldrich bezogen. Der linke Teil der

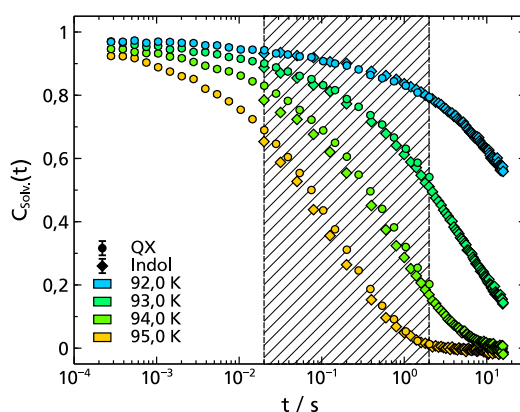


Abb. 5.10: Vergleich der mit Indol und Quinoxalin in 2-MTHF gemessenen Solvatations-Antwortfunktionen $C_{\text{Solv.}}(t)$. Es wurden keine Skalierungen vorgenommen. Die mit den unterschiedlichen Farbstoffen gemessenen Datensätze ergänzen sich nahezu ideal, sodass man durch die Kombination beider polarer TSD-Sonden fünf Dekaden, bei einem Überlapp von zwei Dekaden (schraffiert), abdecken kann.

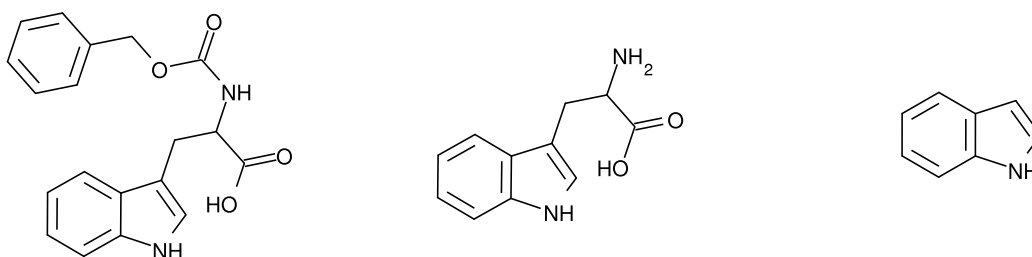


Abb. 5.11: Links: Strukturformel von Cbz-Tryptophan mit gut erkennbarer Indolgruppe. Die Cbz-Schutzgruppe beinhaltet alles oberhalb des Stickstoffatoms (N). Zum Vergleich sind Tryptophan (mitig) und Indol (rechts) gezeigt.

Abbildung 5.12 zeigt das Ergebnis dieser Messung. Man erkennt eine leichte Rot-Verschiebung (~ 7 nm) der Absorptionsspektren Cbz-Tryptophans im Vergleich zu denen Indols bei ansonsten ähnlicher Form. Dies deckt sich mit den Erkenntnissen aus der Literatur für Tryptophan [199, 204], spielt aber für die Anwendung als TSD-Sonde keine Rolle. Ebenso wie Indol ist auch Cbz-Tryptophan mit der Wellenlänge $\lambda = 266$ nm anregbar.

Aufbauend darauf wurden Phosphoreszenzspektren im Rahmen einer Solvatationsmessung aufgenommen, welche in Abbildung 5.12 rechts dargestellt sind. Die Farbstoff/Lösungsmittel-Konzentration betrug dabei $\chi_{\text{Cbz-Trp.}} = 1,7 \cdot 10^{-4}$ mol/mol. Analog zu Indol, kann man allein aus der Tatsache, dass Phosphoreszenzspektren aufgenommen werden konnten, auf eine ausreichende Quantenausbeute in den Triplettzustand bei verschiedenen Temperaturen schließen. Weiterhin ist die Spektrstruktur sehr ähnlich zu Indol, was nach den Erkenntnissen aus der Literatur zu Tryptophan auch erwartet werden konnte [206]. Die Rotverschiebung des gesamten Spektrums Cbz-Tryptophans gegenüber Indols von $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ ist hierbei eine direkte Folge der Rotverschiebung des Absorptionskoeffizienten und nicht weiter hinderlich für alle folgenden Auswertungen, wie sich bereits bei den Naphthalinderivaten herausstellte (vgl. Abschnitt 5.2). Insgesamt lässt sich aus der Ähnlichkeit der Spektren Cbz-Tryptophans und Indols zum einen folgern,

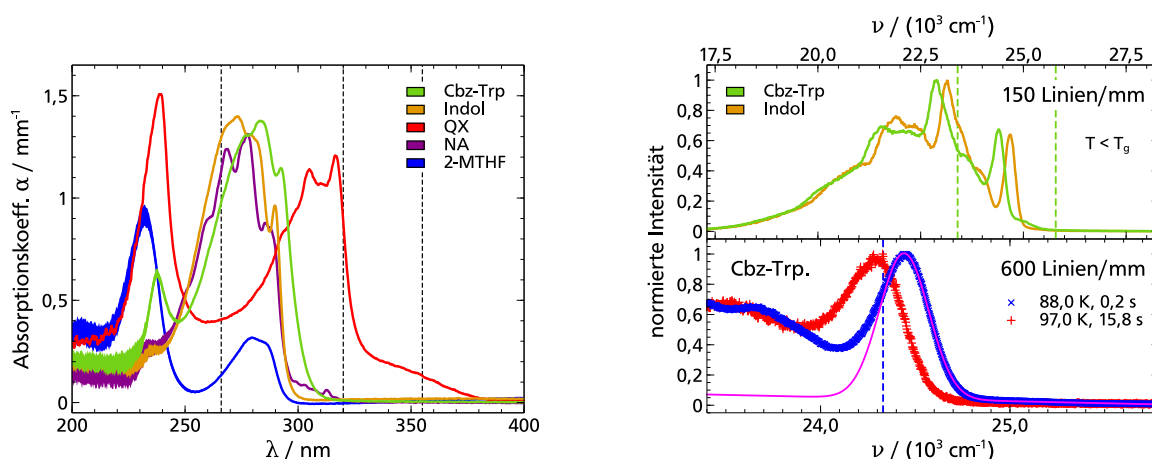


Abb. 5.12: Links: Vergleich der, vom Lösungsmittel bereinigten Absorptionsspektren verschiedener Farbstoffe. Die Messungen wurden in 2-MTHF durchgeführt. Als gestrichelte Linien sind die vorhandenen Anregungswellenlängen des Lasersystems eingezeichnet. Die Daten für Quinoxalin wurden der Literatur entnommen [102]. Man erkennt, dass die potentielle TSD-Sonde Cbz-Tryptophan ein zu Indol ähnliches Absorptionsspektrum aufweist und mit der Wellenlänge $\lambda = 266 \text{ nm}$ angeregt werden kann. Rechts: Phosphoreszenzspektren von Cbz-Tryptophan in 2-MTHF. Aufgetragen ist die normierte Intensität über der Wellenzahl $\nu = 1/\lambda$. Oben: Vergleich der in 2-MTHF unterhalb von T_g mit dem 150 Linien/mm Gitter aufgenommenen Spektren von Cbz-Tryptophan und Indol, welche eine sehr ähnliche Spektrenstruktur aufweisen. Die Rotverschiebung des gesamten Spektrums Cbz-Tryptophans gegenüber Indols von $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ ist dabei eine direkte Folge der Rotverschiebung des Absorptionskoeffizienten. Unten: Mit dem 600 Linien/mm Gitter aufgenommene Spektren Cbz-Tryptophans. Während das blaue Spektrum mit dem unrelaxierten Lösungsmittel in Verbindung steht, bezieht sich das rote auf das vollkommen relaxierte Lösungsmittel. Zudem ist die exemplarische Anpassung der Hochenergieflanke mittels eines modifizierten Gauß-Profiles (magenta) im entsprechenden Bereich gezeigt. Der Unterschied in der spektralen Position beider Spektren gibt die Stärke der gesamten spektrale Verschiebung $\Delta \nu = (156,9 \pm 1,7) \text{ cm}^{-1}$ an. Allein die Betrachtung der gut aufgelösten und separierbaren Spektrenstruktur, sowie die Rotverschiebung bei höheren Temperaturen, legt nahe, dass sich Cbz-Tryptophan als TSD-Sonde eignet.

dass die Spektralanalyse zur Bestimmung der spektralen Verschiebung, aufgrund der in Cbz-Tryptophan ebenfalls gut aufgelösten und separierten Peakstruktur, in gewohnter Weise durchgeführt werden kann. Zum anderen spricht die Ähnlichkeit der Spektren zusätzlich dafür, dass in Cbz-Tryptophan die Indolgruppe die einzig phosphoreszierende Gruppe ist und diese darüber hinaus nicht maßgeblich durch den Phenylring der Cbz-Schutzgruppe beeinträchtigt wird. All dies deutet in Verbindung mit der erkennbaren gesamten spektralen Verschiebung von $\Delta \nu = (156,9 \pm 1,7) \text{ cm}^{-1}$ darauf hin, dass auch Cbz-Tryptophan als TSD-Sonde genutzt werden kann. Demzufolge gibt eine Solvatationsmessung in 2-MTHF mit anschließendem Vergleich zu den mit Indol erzielten Erkenntnissen endgültigen Aufschluss über die Eignung von Cbz-Tryptophan als TSD-Sonde.

Diese Solvatationsmessung von Cbz-Tryptophan in 2-MTHF wurde analog zu Indol in 2-MTHF durchgeführt. D.h. es wurde die für lange Lebensdauern optimierte Datenaufnahme gewählt, mit der sich in einer Messung sowohl die Solvatations-Antwortfunktionen $C_{\text{Solv.}}(t)$, wie auch die Phosphoreszenzlebens-

dauer bestimmen lässt. Die Messdauer je Temperatur war hierbei mit (15,5-20) Stunden nicht wesentlich verschieden im Vergleich zur Indolmessung. Ebenfalls ist das zugängliche dynamische Messfenster nicht durch die Phosphoreszenzlebensdauer – $\tau_{\text{Cbz-Trp., 88 K}} = (6,19 \pm 0,01)\text{s}$, $\tau_{\text{Cbz-Trp., 94 K}} = (5,53 \pm 0,09)\text{s}$ – limitiert, welche im Einklang mit der Literatur [171] nur eine geringe Temperaturabhängigkeit aufweist. Daraus, dass sich sowohl die Lebensdauer als auch die Messzeit je Temperatur von Cbz-Tryptophan und Indol nur geringfügig unterscheiden, lässt sich bereits folgern, dass eine denkbare, durch den Phenylring bedingte Phosphoreszenzlöschung allenfalls eine untergeordnete Rolle spielt, was im Hinblick auf die biochemische Anwendbarkeit eine wichtige Erkenntnis darstellt.

Um eine Solvations-Antwortfunktion $C_{\text{Solv.}}(t)$ Cbz-Tryptophans in 2-MTHF zu erhalten, wurde – analog zu Indol – der hochenergetische Peak der Phosphoreszenzspektren mit dem modifizierten Gauß-Profil nach Gleichung (3.5) beschrieben (vgl. Abb. 5.12, rechts). Zur Bestimmung der Normierungsfaktoren $\langle \nu(0) \rangle$ und $\langle \nu(\infty) \rangle$ wurden jeweils alle Messpunkte der tiefsten, bzw. alle $\geq 10\text{s}$ höchsten Temperatur verwendet. Damit ergibt sich eine gesamte spektrale Verschiebung von $\Delta \nu = (156,9 \pm 1,7)\text{cm}^{-1}$. Diese ist geringfügig größer als bei Indol in 2-MTHF, da sich im Falle von Cbz-Tryptophan in der ersten Solvationshülle der phosphoreszierenden Indolgruppe mehr polare Moleküle befinden. Schematisch ist das in Abbildung 5.13 gezeigt.

Mit Hilfe dieser Abbildung lässt sich auch abschätzen, dass der nicht phosphoreszierende Anteil Cbz-Tryptophans $\sim 20\%^{57}$ zur Solvations-Antwortfunktion $C_{\text{Solv.}}(t)$ beiträgt. Aufgrund der Tatsache, dass die 2-MTHF-Moleküle allerdings etwas kleiner sind als die Indolgruppe, die in dem einfachen Modell ja die Kugelgröße definiert, und somit mehr 2-MTHF-Moleküle zu $C_{\text{Solv.}}(t)$ beitragen, handelt es sich bei der obigen Abschätzung, um eine obere Schranke. Da weiterhin der nicht phosphoreszierende Anteil Cbz-Tryptophans größer ist als die Lösungsmittelmoleküle und sich auch Teilgruppen dieses Anteils nicht frei bewegen können, ist zu erwarten, dass der oben abgeschätzte Beitrag zur Solvations-Antwortfunktion $C_{\text{Solv.}}(t)$ dynamisch langsamer ist als die Reorientierung der Lösungsmittelmoleküle und somit als zweiter Prozess bei längeren Zeiten auftauchen dürfte. Darüber hinaus könnte man annehmen, dass die Reorientierung der Lösungsmittelmoleküle in der Nähe dieses Anteils, aufgrund der geometrischen Einschränkungen durch diesen, generell langsamer vonstatten geht als bei der bei Messung von Indol in 2-MTHF. Da dies allerdings nicht alle Lösungsmittelmoleküle gleichermaßen betrifft und der Einfluss des nicht phosphoreszierenden Anteils abhängig von dessen Orientierung in verschiedenen Solvationshüllen auch leicht unterschiedlich sein dürfte, kann man zudem erwarten, dass die dynamische Heterogenität zunimmt.

Teile dieser Erwartungen an die Solvationsmessung Cbz-Tryptophans in 2-MTHF lassen sich bereits qualitativ bestätigen, wenn man die Ergebnisse dieser Messung mit denen Quinoxalins, Naphthalins und Indols vergleicht. Dazu eignet es sich die Solvations-Antwortfunktionen $C_{\text{Solv.}}(t)$ aller Temperaturen des jeweiligen Farbstoffs zu superponieren, sprich auf eine Temperatur (hier $T = 95,0\text{K}$) zu skalieren. Dieser Vergleich ist in Abbildung 5.14 dargestellt. Ihm kann man entnehmen, dass die mit Cbz-Tryptophan gemessene Dynamik in 2-MTHF zum einen tatsächlich langsamer ist als die mit den anderen Farbstoffen gemessene Dynamik und zum anderen einen zweiten Prozess bei langen Zeiten aufweist, dessen Anteil am gesamten Abfall der Solvations-Antwortfunktionen im Rahmen der abgeschätzten $\sim 20\%$ liegt.

Um die Erwartungen auch quantitativ zu untersuchen, wurde an die TTS-Kurve Cbz-Tryptophans eine Summe aus zwei KWW-Funktionen angepasst. Das bedeutet, dass mit τ_1 , τ_2 , $\phi_{0,1}$, $\phi_{0,2}$, $\beta_{\text{KWW},1}$ und $\beta_{\text{KWW},2}$ zunächst sechs freie Anpassungsparameter vorliegen, die jedoch Einschränkungen unterliegen.

⁵⁷ Einfaches Zählen der Kugeln auf der Basis von Abb. 5.13 unter der Annahme einer dodekaedrischen lokalen Struktur um die phosphoreszierende Indolgruppe, ergibt $2/12 \approx 17\%$ bzw. $3/12 = 25\%$

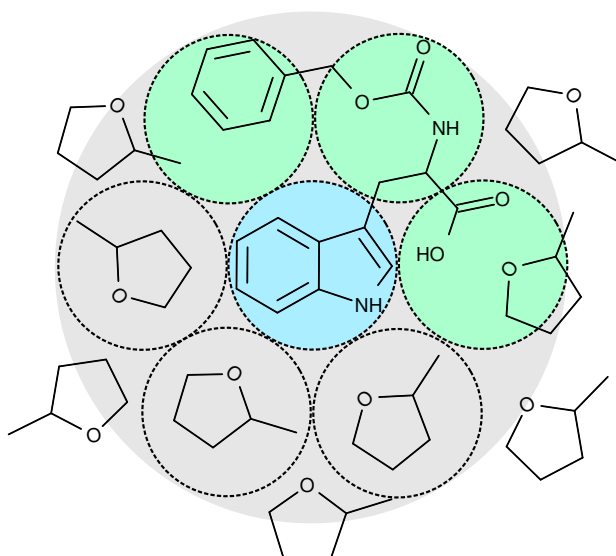


Abb. 5.13: Schematisch dargestellte 2D-Situation der Solvationsmessung von Cbz-Tryptophan in 2-MTHF. Zentral gelegen ist die phosphoreszierende Indolgruppe, deren Größe durch den blauen Kreis abgeschätzt wird. Die erste Solvationshülle, in welcher mit der TSD jegliche Reorientierung gemessen wird, ist in grau dargestellt. Sie besteht dreidimensional gesehen aus zwölf Kugeln (gestrichelte Kreise), in denen sich die Lösungsmittelmoleküle, sowie der nicht phosphoreszierende Anteil des Cbz-Tryptophans befinden. Letzterer bedeckt zwei bis drei dieser Kugeln (grün dargestellt), woraus man abschätzen kann, dass er mit $\sim 20\%$ zur Solvations-Antwortfunktion $C_{\text{Solv.}}(t)$ beitragen dürfte. Details finden sich im Text.

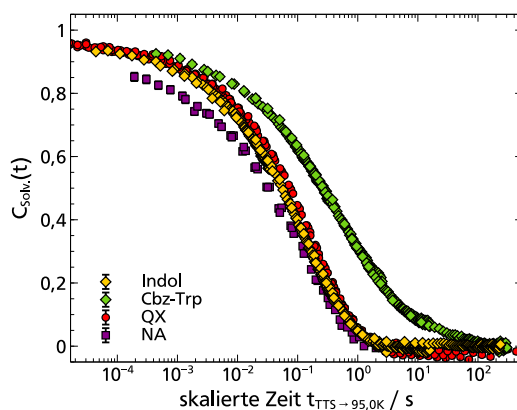


Abb. 5.14: Vergleich der Farbstoffe Indol, Cbz-Tryptophan, Quinoxalin und Naphthalin in 2-MTHF. Aufgetragen ist die Zeit-Temperatur-Superposition (TTS) der jeweiligen Solvations-Antwortfunktionen $C_{\text{Solv.}}(t)$ auf 95,0 K. Der Vergleich der Kurven zeigt, dass die mit Cbz-Tryptophan gemessene Dynamik in 2-MTHF zum einen langsamer ist als die mit den anderen Farbstoffen gemessene Dynamik und zum anderen einen zweiten Prozess bei langen Zeiten aufweist, dessen Anteil am gesamten Abfall der Solvations-Antwortfunktionen im Rahmen der abgeschätzten $\sim 20\%$ liegt.

Per Definition gilt $\tau_1 < \tau_2$, während man aus Abbildung 5.14 zusätzlich $0.9 \leq \phi_{0,1} + \phi_{0,2} \leq 1$ entnehmen kann, wobei $\phi_{0,2}$ nach obigen Überlegungen im Bereich von $\sim 0,2$ liegen sollte. Weiterhin hat sich für den Streckungsparameter in der TSD gezeigt, dass $\beta_{\text{KWW}} \approx 0,5$ ist, sofern es sich um einen α -Prozess handelt. Ist wie im vorliegenden Fall zu erwarten, dass eine größere dynamische Heterogenität aufgrund geometrischer Einschränkungen vorliegt, so wird β_{KWW} kleiner. Im Falle von Überstrukturen ist hingegen ein größerer Wert für β_{KWW} zu erwarten. Da für Cbz-Tryptophan in 2-MTHF keine Überstrukturen zu erwarten sind, weder für die Relaxation der Lösungsmittelmoleküle noch für die des nicht phosphoreszierenden Anteils Cbz-Tryptophans, bedeutet das konkret, dass beide Streckungsparameter bei $\sim 0,5$ liegen sollten. Diesen Überlegungen folgend wurden entsprechende Startparameter für $\phi_{0,1}$, $\phi_{0,2}$ und $\beta_{\text{KWW},2}$ für die Anpassung gewählt. Für den Relaxationsprozess der Lösungsmittelmoleküle wurden für τ_1 und $\beta_{\text{KWW},1}$ die Werte aus der Indolmessung in 2-MTHF als Startparameter übernommen und für $\tau_2 = 50$ s aus Abbildung 5.14 abgeschätzt. Da sich bei der Anpassung der sechs freien Parameter und der anschließenden Variationen der Startparameter herausstellte, dass $\beta_{\text{KWW},2}$ nur schlecht, aufgrund des verhältnismäßig kleinen Beitrags des phosphoreszierenden Anteils zur Gesamtre Relaxation, bestimmbar war, wurde gemäß obiger Überlegungen $\beta_{\text{KWW},2} = \beta_{\text{KWW,Indol}} = 0,53$ festgesetzt und die Unsicherheit dieser Festsetzung bei der Angabe der Auswerteunsicherheit für τ_2 berücksichtigt.

Abbildung 5.15 zeigt die Ergebnisse dieser Auswertung, sowohl für die einzelnen Temperaturen als auch für die TTS-Kurve. Anhand der Anpassungsergebnisse und dem Vergleich der, in 2-MTHF mit verschiedenen TSD-Sonden erzielten, Zeitkonstanten (vgl. Arrheniusdarstellung Abbildung 5.16), lassen sich mehrere Erkenntnisse festhalten. Erstens können zwei Relaxationsprozesse beobachtet werden, wovon der schnellere Prozess auf die Relaxation der Lösungsmittelmoleküle und der langsamere Prozess auf die Relaxation des nicht phosphoreszierenden Anteils Cbz-Tryptophans zurückzuführen ist. Zweitens decken sich die Relaxationsanteile beider Prozesse mit der einfachen Modellbeschreibung, die in Abbildung 5.13 skizziert wurde. Und drittens führt der nicht phosphoreszierende Anteil Cbz-Tryptophans dazu, dass die Heterogenität der Dynamik der Lösungsmittelmoleküle zunimmt und die Dynamik selbst, verglichen mit den durch Indol erzielten Ergebnissen, langsamer wird, was auf die geometrische Einschränkung durch den nicht phosphoreszierenden Molekülanteil zurückzuführen ist.

Dieses gesamte Verständnis Cbz-Tryptophans führt dazu, dass auch eine biochemisch relevante Modifikation des TSD-Farbstoff Indol genutzt werden kann, um lokale Reorientierungsdynamik zu untersuchen. Dabei ist Indol die einzig phosphoreszierende Gruppe, was analog zu den Ergebnissen der Naphthalinderivate ist. Es ist daher aufgrund der bisherigen Datenlage anzunehmen, dass derartige Farbstoffmodifikationen verallgemeinerbar sind und einem bestimmten Muster folgen. Der restliche, nicht phosphoreszierende Molekülanteil hat dabei zum einen, abhängig von seiner Größe, unterschiedlich starken Einfluss auf die Reorientierung der Lösungsmittelmoleküle und kann zum anderen selbst zur Solvations-Antwortfunktion $C_{\text{Solv.}}(t)$ beitragen.

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen, kann man zur nächsten Komplexitätsstufe übergehen. Um biochemisch relevante Systeme, z.B. Peptide, untersuchen zu können, muss man zunächst den Farbstoff Indol in biochemisch relevanteren, wasserstoffbrückenbildenden Flüssigkeiten, charakterisieren. 1-Propanol bietet sich dafür als gut verstandenes Lösungsmittel an. Danach kann man zu Glycerin-Wasser-Mischungen übergehen, einem tatsächlich biochemisch relevanten Lösungsmittel [3, 4, 6, 8, 15] um anschließend komplexe Peptide darin zu untersuchen.

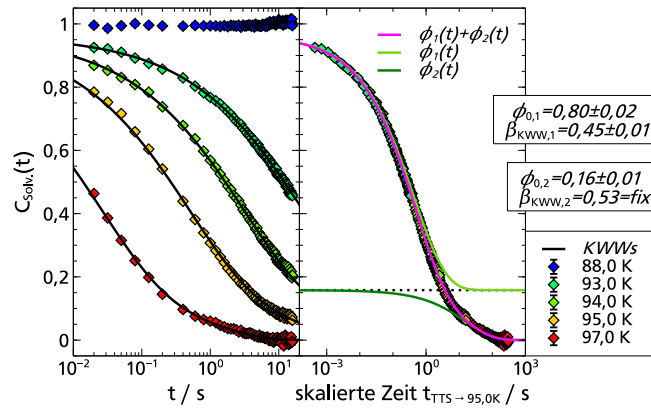


Abb. 5.15: Links: $C_{\text{Solv.}}(t)$ von Cbz-Tryptophan in 2-MTHF. Die gezeigten KWWs entspringen der globalen Anpassung, unter Annahme der gleichen Temperaturabhängigkeit beider Prozesse (siehe rechts). Rechts: Zeit-Temperatur-Superposition (TTS) der Cbz-Tryptophan Solvatations-Antwortfunktionen $C_{\text{Solv.}}(t)$ auf 95,0 K inklusive der Anpassung zweier KWW-Funktionen. Die Anpassungsparameter können der Abbildung entnommen werden. Details dazu finden sich im Text.

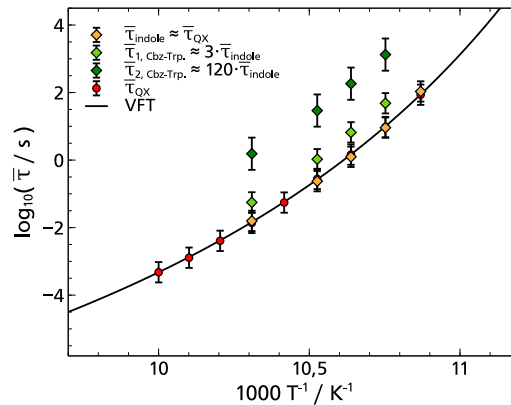


Abb. 5.16: Arrheniusdarstellung des fragilen Glasbildners 2-MTHF. Gezeigt sind die TSD-Ergebnisse, die mit verschiedenen Farbstoffen erzielt wurden, sowie eine an die Quinoxalin-Daten angepasste Vogel-Fulcher-Tammann-Funktion (VFT), welche mit der Literatur und Dielektrik übereinstimmt [126]. Die angegebenen Messunsicherheiten vereinen Auswerteunsicherheiten und Temperaturunsicherheiten. Man erkennt gut, dass die Relaxationsdynamik der mit Cbz-Tryptophan gemessenen Lösungsmittelmoleküle langsamer ist als die mit Indol gemessene Relaxationszeit der Lösungsmittelmoleküle. Darüber hinaus ist die Relaxation des nicht phosphoreszierenden Anteils Cbz-Tryptophans nochmals deutlich langsamer als die Relaxationszeit der Lösungsmittelmoleküle.

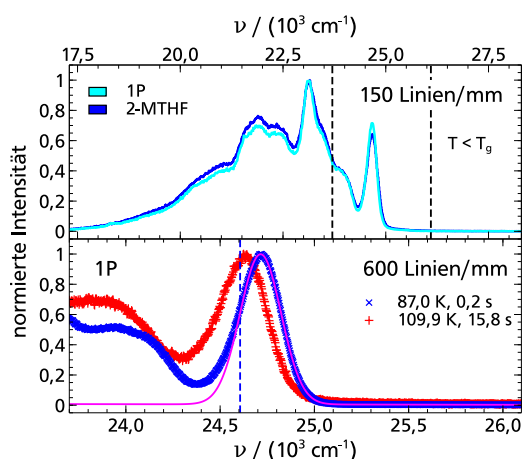


Abb. 5.17: Phosphoreszenzspektren der TSD-Sonde Indol. Aufgetragen ist die normierte Intensität über der Wellenzahl $\nu = 1/\lambda$. Oben: Vergleich der in 1-Propanol und 2-MTHF unterhalb von T_g mit dem 150 Linien/mm Gitter aufgenommenen Spektren. Es fällt auf, dass die Phosphoreszenzspektren von Indol keine Abhängigkeit vom Lösungsmittel aufweisen, was sich mit den Erkenntnissen deckt, die mit Quinoxalin und Naphthalin erzielt wurden. Zwischen den gestrichelten Linien befindet sich der im unteren Bild dargestellte Messbereich. Unten: Während das blaue Spektrum mit dem unrelaxierten Lösungsmittel in Verbindung steht, bezieht sich das rote auf das vollkommen relaxierte Lösungsmittel. Zudem ist die exemplarische Anpassung der Hochenergieflanke mittels eines modifizierten Gauß-Profiles (magenta) im entsprechenden Bereich gezeigt. Der Unterschied in der spektralen Position beider Spektren gibt die Stärke der gesamten spektralen Verschiebung $\Delta \nu = (90,1 \pm 1,4) \text{ cm}^{-1}$ an.

5.3.3 Indol in 1-Propanol

Um nach der Analyse der neuen TSD-Sonde Indol und dessen Modifikation (Cbz-Tryptophan) in der van-der-Waals-Flüssigkeit 2-MTHF weitere Einblicke in die Charakteristik der TSD-Sonde zu erhalten, ist der nächste logische Schritt Indol in einer wasserstoffbrückenbildenden Flüssigkeit zu untersuchen. Gerade wenn man die Messmethode interessant für biologische Systeme machen will, ist es wichtig zu verstehen, was mit Hilfe von Indol in solchen Lösungsmitteln gemessen wird, da diese eine wesentlich höhere biologische Relevanz besitzen als beispielsweise 2-MTHF.

Als wasserstoffbrückenbildende Flüssigkeit bietet sich dafür der im Rahmen dieser Arbeit bereits ausführlich analysierte und gut verstandene Monohydroxyalkohol 1-Propanol an. Dabei hat 1-Propanol zusätzlich den Vorteil, dass die dipolare und mechanische Solvation dynamisch gut voneinander getrennt sind, wodurch eventuelle Unterschiede zwischen Indol und den TSD-Standardsonden Quinoxalin und Naphthalin deutlicher zu Tage treten als in dem bisher untersuchten Lösungsmittel 2-MTHF. Bei den folgenden Messungen wurde dabei eine Farbstoff/Lösungsmittel-Konzentration von $\chi_{\text{Indol}} = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/mol}$ verwendet.

Abbildung 5.17 zeigt zunächst einige der aufgenommenen Phosphoreszenzspektren. Die prinzipielle Ähnlichkeit dieser in 1-Propanol gemessenen Spektren zu den in 2-MTHF gemessenen, legt nahe, dass die Phosphoreszenzspektren von Indol keine Abhängigkeit vom Lösungsmittel aufweisen, was sich mit den

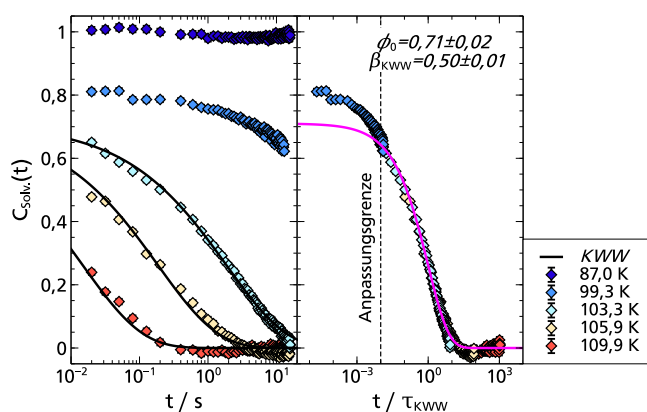


Abb. 5.18: Links: $C_{Solv.}(t)$ von Indol in 1-Propanol. Die gezeigten KWWs entspringen der globalen Anpassung im Masterplot. Rechts: Masterplot von Indol in 1-Propanol. Sowohl ein α - als auch ein β -Prozess sind hierin gut erkennbar. Um den α -Prozess zu beschreiben, wurde eine KWW-Funktion an die Daten angepasst, was $\phi_0 = 0,71 \pm 0,02$ und $\beta_{KWW} = 0,50 \pm 0,01$ als Ergebnis lieferte. Die Anpassungsgrenze wurde dabei so gewählt, dass der α -Prozess möglichst unabhängig vom starken β -Prozess beschrieben werden kann.

Erkenntnissen deckt, die mit Quinoxalin und Naphthalin erzielt wurden. Die, aus diesen Spektren resultierenden, Solvations-Antwortfunktionen $C_{Solv.}(t)$ sind in Abbildung 5.18 dargestellt. Zur Bestimmung der Normierungsfaktoren $\langle \nu(0) \rangle$ und $\langle \nu(\infty) \rangle$ wurden jeweils alle Messpunkte mit $t \leq 1$ s der tiefsten, bzw. alle mit $t \geq 0,6$ s höchsten Temperatur verwendet. Daraus ergibt sich eine gesamte spektrale Verschiebung von $\Delta \nu = (90,1 \pm 1,4) \text{ cm}^{-1}$, einem Wert der ähnlich zu dem mit Indol in 2-MTHF gemessenen Resultat ist. Im Vergleich zu der gesamten spektralen Verschiebung, die mit den TSD-Sonden Quinoxalin und Naphthalin in 1-Propanol gemessen wurde, fällt allerdings auf, dass der mit Indol gemessene Wert wesentlich kleiner ist als der mit der ebenfalls polaren TSD-Sonde Quinoxalin gemessene Wert ($\Delta \nu_{QX} = (551 \pm 10) \text{ cm}^{-1}$), aber gleichzeitig in der gleichen Größenordnung liegt wie der, mit dem unpolaren Farbstoff Naphthalin gemessene Wert ($\Delta \nu_{NA} = (60,9 \pm 2,2) \text{ cm}^{-1}$). Es gilt demnach: $\Delta \nu_{QX} > \Delta \nu_{Indol} > \Delta \nu_{NA}$.

Einen ähnlichen Zusammenhang liefert die übliche KWW-Analyse der in Abbildung 5.18 dargestellten Solvations-Antwortfunktionen $C_{Solv.}(t)$, in denen man neben einem α - als auch einen β -Prozess erkennen kann. Während der Streckungsparameter $\beta_{KWW} = 0,50 \pm 0,01$ im für den α -Prozess typischen Bereich liegt und im Rahmen der Auswertungsunsicherheit identisch zu den entsprechenden Werten ist, die mit Quinoxalin und Naphthalin in 1-Propanol bestimmt wurden, liegt die Stärke des mit Indol in 1-Propanol gemessenen β -Prozesses ($\phi_0 = 0,71 \pm 0,02$) zwischen den jeweils mit Quinoxalin und Naphthalin in 1-Propanol gemessenen Stärken des β -Prozesses. Es gilt: $\phi_{0, QX} > \phi_{0, Indol} > \phi_{0, NA}$.

Diese Beobachtung tritt noch deutlicher zu Tage, wenn man die Zeit-Temperatur-Superposition (TTS) der Solvations-Antwortfunktion $C_{Solv.}(t)$ auf $T = 109,9$ K der TSD-Sonden Indol, Quinoxalin und Naphthalin miteinander vergleicht. Dies ist in Abbildung 5.19 dargestellt. Neben der bereits genannten Beobachtung erkennt man weiterhin, dass die mit Indol gemessene Dynamik in 1-Propanol langsamer ist als die mit Naphthalin gemessene mechanische Solvation, aber zeitgleich schneller ist als die mit Quinoxalin hauptsächlich gemessene dipolare Solvation, sprich $\tau_{QX} > \tau_{Indol} > \tau_{NA}$ gilt.

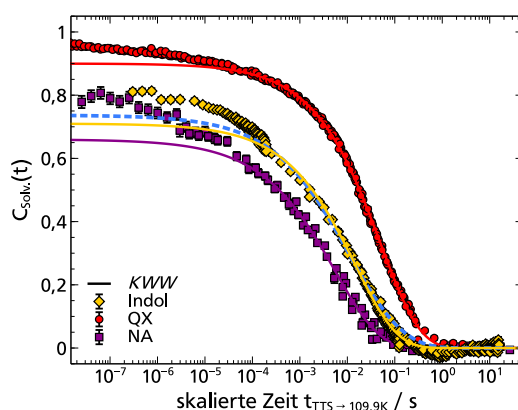


Abb. 5.19: Vergleich der TSD-Sonden Indol, Quinoxalin und Naphthalin in 1-Propanol. Aufgetragen ist die Zeit-Temperatur-Superposition (TTS) der jeweiligen Solvations-Antwortfunktionen $C_{\text{Solv.}}(t)$ auf $T = 109,9 \text{ K}$. Zusätzlich sind die entsprechenden KWW-Funktionen als durchgezogene Linien dargestellt. Die gestrichelte blaue Linie ist eine Überlagerung der KWW-Funktionen Quinoxalins und Naphthalins, welche gemäß ihres Anteils an der gesamten spektralen Verschiebung Indols gewichtet wurden. Der Vergleich der Kurven zeigt, dass die mit Indol gemessene Dynamik in 1-Propanol langsamer ist als die mit Naphthalin gemessene mechanische Solvation, aber zeitgleich schneller ist als die mit Quinoxalin hauptsächlich gemessene dipolare Solvation.

All diese Beobachtung lassen sich dabei verstehen, wenn man bedenkt, dass eine polare TSD-Sonde nicht nur die dipolare Solvation misst, sondern auch einen Anteil der mechanischen Solvation [124]. Die unpolare TSD-Sonde Naphthalin hingegen misst nur die mechanische Solvation (vgl. Abschnitt 4.2.2). Unter der Annahme, dass die mechanische Solvation für alle drei TSD-Sonden die gleiche Amplitude aufweist, kommt man zu dem Schluss, dass Indol einen größeren Anteil an mechanischer Solvation misst als die ebenfalls polare TSD-Sonde Quinoxalin. Im Falle von 1-Propanol kann dieser Beitrag für Indol mit $\Delta \nu_{\text{mech}} / \Delta \nu_{\text{mech+diel}} = \Delta \nu_{\text{NA}} / \Delta \nu_{\text{Indol}} \approx 68\%$ abgeschätzt werden, während er für Quinoxalin in 1-Propanol $\Delta \nu_{\text{NA}} / \Delta \nu_{\text{QX}} \approx 11\%$ beträgt. Damit ist die gemessene Solvations-Antwortfunktion $C_{\text{Solv.}}(t)$ von Indol das Ergebnis dieser Gewichtung von mechanischer und dipolarer Solvation. Dies lässt sich anschaulich durch die gestrichelte Linie in Abbildung 5.19 untermauern, die sich gemäß der obigen Überlegungen aus den gewichteten Überlagerungen der Anpassungen für Quinoxalin und Naphthalin zusammensetzt. Konkret gilt: $\phi(t)_{\text{Indol}} = 0,32 \phi(t)_{\text{QX}} + 0,68 \phi(t)_{\text{NA}}$. Obgleich es sich dabei natürlich um Näherungen handelt, beschreibt eine auf diese Weise konstruierte Anpassung der Indol Daten diese – ohne weitere Anpassungsparameter – sehr gut.

Analoge Überlegungen lassen sich auch auf 2-MTHF übertragen und führen zu: $\Delta \nu_{\text{NA}} / \Delta \nu_{\text{Indol}} \approx 65\%$ und $\Delta \nu_{\text{NA}} / \Delta \nu_{\text{QX}} \approx 35\%$. Da in 2-MTHF die mechanische und dipolare Solvation sich weder in der Zeitskala noch der Ausprägung des β -Prozesses unterscheiden, kommt die unterschiedliche Gewichtung der mechanischen und dipolaren Solvation in Indol und Quinoxalin dort nur in der gesamten spektralen Verschiebung zum Tragen. Deshalb lassen sich in 2-MTHF auch ohne weitere Anpassungen die Quinoxalin-Daten, wie in Abbildung 5.10 gezeigt, mit den Indol-Daten ergänzen.

Ganz im Gegensatz zu 1-Propanol, wo ein einfaches Zusammenlegen der Indol- und Quinoxalin-Daten nicht erfolgreich sein kann, wie in Abbildung 5.20 veranschaulicht wird. Der Grund dafür liegt in der Tatsache, dass sich in 1-Propanol mechanische und dipolare Solvation in der Zeitskala und der Ausprägung

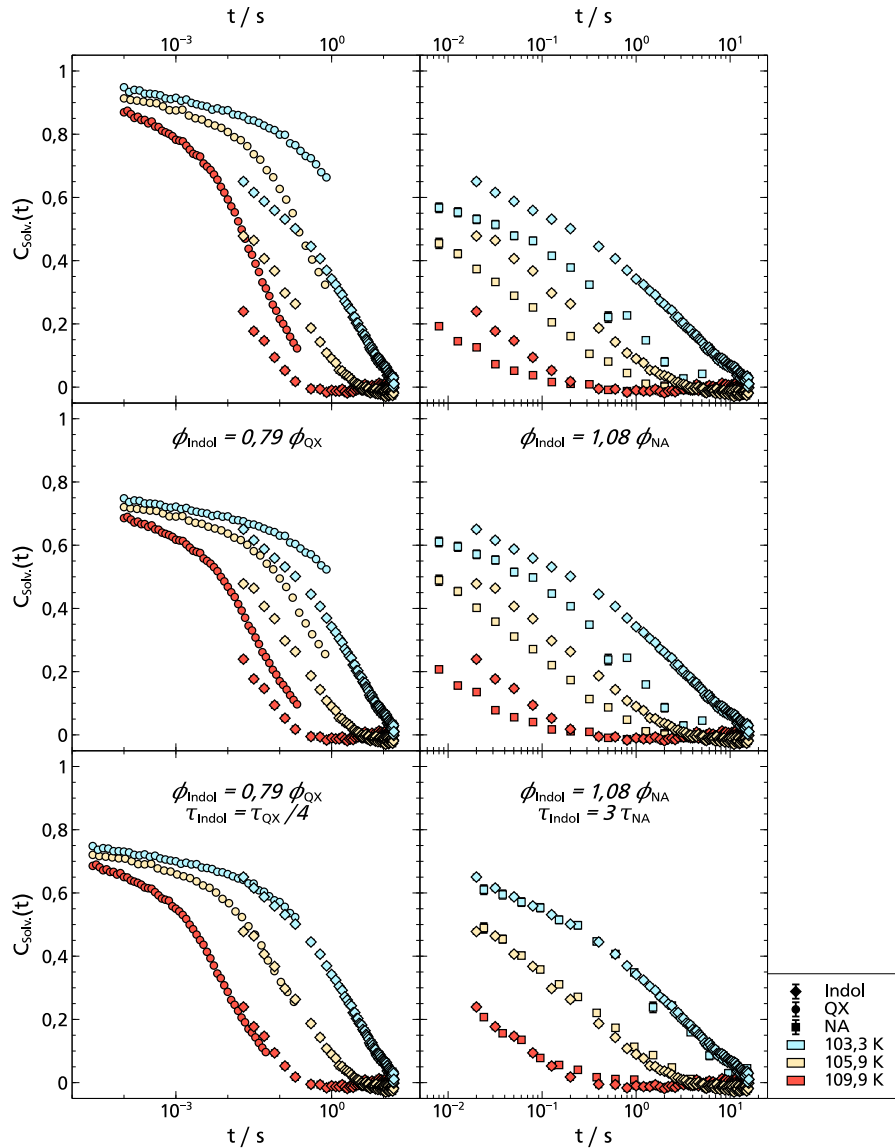


Abb. 5.20: Vergleich der mit Indol in 1-Propanol gemessenen Solvations-Antwortfunktionen $C_{Solv.}(t)$ mit den erzielten Ergebnissen für Quinoxalin (links), sowie Naphthalin (rechts). Obere Abbildungen: Es wurden keine Skalierungen vorgenommen. Die mit den unterschiedlichen TSD-Sonden gemessenen Datensätze scheinen sich nicht zu ergänzen, sondern vielmehr verschiedene dynamische Aspekte wiederzugeben. Mittlere Abbildungen: Die unterschiedlich starken β -Prozesse der Messungen mit den verschiedenen TSD-Sonden wurden anhand der entsprechenden ϕ_0 -Parameter heraus skaliert, um anschließend die jeweils gemessene Dynamik zeitlich einordnen zu können. Untere Abbildungen: Nun sind auch die Relaxationszeiten skaliert, wobei sich zeigt, dass die mit Indol gemessene Dynamik um den Faktor vier schneller ist als die mit Quinoxalin gemessene Dynamik, aber gleichzeitig um den Faktor drei langsamer ist als die mit Naphthalin gemessene Dynamik.

des β -Prozesses unterscheiden, worauf beide TSD-Sonden, aufgrund der unterschiedlichen Gewichtung der Solvationsanteile, verschieden sensitiv sind. Erst wenn man die unterschiedlich starken β -Prozesse der verschiedenen Messungen anhand der entsprechenden ϕ_0 -Parameter heraus skaliert, lässt sich die zeitliche Einordnung der mit Indol in 1-Propanol gemessenen Dynamik quantitativ vornehmen. Wie Abbildung 5.20 einhergehend mit obigen Überlegungen zeigt, ist die mit Indol gemessene Dynamik um einen, für alle Temperaturen einheitlichen, Faktor vier schneller als die mit Quinoxalin gemessene Dynamik. Im Vergleich mit Naphthalin zeigt sich, dass die mit Indol gemessene Dynamik um einen, für wiederum alle Temperaturen einheitlichen, Faktor drei langsamer ist als die mit Naphthalin gemessene Dynamik.

Zusammenfassend lässt sich über die Charakteristik der TSD-Sonde Indol festhalten, dass bedingt durch die Änderung des Dipolmoments bei Anregung in den Triplettzustand $\Delta \nu_{\text{QX}} > \Delta \nu_{\text{Indol}} > \Delta \nu_{\text{NA}}$ gilt. Dies hat zur Folge, dass die polare TSD-Sonde Indol einen größeren Anteil der mechanischen Solvation misst, als die ebenfalls polare TSD-Sonde Quinoxalin und zwar unabhängig ob in der van-der-Waals-Flüssigkeit 2-MTHF oder in der wasserstoffbrückenbildenden Flüssigkeit 1-Propanol gemessen wird. In beiden Fällen macht der Anteil der gemessenen mechanischen Solvation $\sim 2/3$ der Gesamtsolvation aus. Dies hat wiederum zur Folge, dass sich einem Lösungsmittel wie 2-MTHF – in dem sich die mechanische Solvation kaum von der dipolaren Solvation unterscheidet – die mit Indol und Quinoxalin gemessenen Datensätze ohne weiteres zutun kombinieren lassen und somit ein dynamisches Messfenster von fünf Dekaden abgedeckt werden kann. Unterscheidet sich hingegen die mechanische Solvation von der dipolaren Solvation sowohl dynamisch als auch in der Ausprägung von α - und β -Prozess deutlich – wie im Falle der Monohydroxyalkohole, hier im Speziellen 1-Propanol – so fällt die Messung des Mischzustands zwischen beiden Solvationen mittels der TSD-Sonde Indol sowohl in der Zeitkonstante als auch in der Ausprägung des β -Prozesses deutlich auf. Berücksichtigt man diese Eigenschaften von Indol allerdings entsprechend und wird die Linienform dabei in guter Näherung beibehalten, so lässt sich durch Kombination der TSD-Sonden eine Messung von vier Dekaden mechanischer Solvation und fünf Dekaden dielektrischer Solvation realisieren (vgl. Abb. 5.20).

5.3.4 Indol in 2-Ethyl-1-Butanol

Nachdem die TSD-Sonde Indol nun in dem wasserstoffbrückenbildenden Flüssigkeit 1-Propanol verstanden werden kann, ist der nächste Schritt die Erweiterung des Zeitfensters hin zu längeren Zeiten zu nutzen, um Systeme zu untersuchen, die mit den bisherigen TSD-Sonden nicht untersucht werden konnten. Eines dieser Systeme ist 2-Ethyl-1-Butanol (2E1B), welches mit Quinoxalin vermessen wurde. Dabei hat sich gezeigt, dass aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer des Farbstoffes keine Normierung möglich war. Genauer gesagt konnte kein $\langle \nu(\infty) \rangle$ bestimmt werden. Dennoch deuten die Ergebnisse mit Quinoxalin darauf hin, dass mit einer zusätzlichen Dekade an Messpunkten oder einer weniger starken Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer des Farbstoffes eine Normierung der Daten möglich sein könnte [159]. Die bisherigen Erfahrungen mit Indol legen nahe, dass sogar beide Anforderungen von der TSD-Sonde erfüllt werden können, sodass eine Vermessung von 2E1B erfolgversprechend scheint.

Für diese Messung wurde eine frische Flasche 2E1B (99 %) von Alfa Aesar bezogen, erstmals geöffnet und mit Indol in der üblichen Farbstoff/Lösungsmittel-Konzentration $\chi_{\text{Indol}} = 1,7 \cdot 10^{-4}$ mol/mol gemischt. Die zunächst aufgenommenen Phosphoreszenzspektren sind Abbildung 5.21 dargestellt. Die prinzipielle Ähnlichkeit zu den vorangegangenen Lösungsmitteln ist ein Indiz dafür, dass 2E1B und Indol nicht

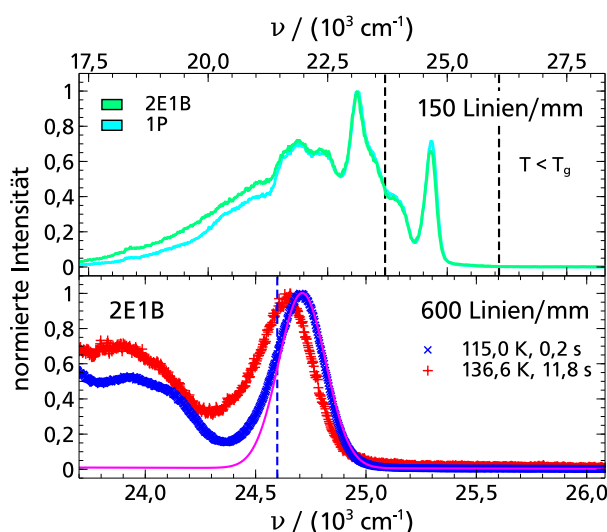


Abb. 5.21: Phosphoreszenzspektren der TSD-Sonde Indol. Aufgetragen ist die normierte Intensität über der Wellenzahl $\nu = 1/\lambda$. Oben: Vergleich der in 2E1B und 1-Propanol unterhalb von T_g mit dem 150 Linien/mm Gitter aufgenommenen Spektren. Man erkennt nahezu keine Unterschiede zwischen beiden Spektren, die TSD-Sonde Indol zeigt demnach keine Lösungsmittelabhängigkeit. Zwischen den gestrichelten Linien befindet sich der im unteren Bild dargestellte Messbereich. Unten: Während das blaue Spektrum mit dem unrelaxierten Lösungsmittel in Verbindung steht, bezieht sich das rote auf das vollkommen relaxierte Lösungsmittel. Zudem ist die exemplarische Anpassung der Hochenergieflanke mittels eines modifizierten Gauß-Profiles (magenta) im entsprechenden Bereich gezeigt. Der Unterschied in der spektralen Position beider Spektren gibt die Stärke der gesamten spektralen Verschiebung $\Delta\nu = (63,5 \pm 0,9) \text{ cm}^{-1}$ an.

über den gewünschten Rahmen hinaus wechselwirken und somit 2E1B auf gewohnte Weise analysiert werden kann. Die, aus diesen Spektren resultierenden, Solvations-Antwortfunktionen $C_{\text{Solv.}}(t)$ sind in Abbildung 5.22 dargestellt. Es wurden im Temperaturbereich von $T = 115,0 \text{ K}$ bis $T = 136,6 \text{ K}$ vier verschiedene Temperaturen mit einem dynamischen Bereich von bis zu drei Dekaden (0,02 s-15,8 s) aufgenommen. Zur Bestimmung der Normierungsfaktoren $\langle\nu(0)\rangle$ und $\langle\nu(\infty)\rangle$ wurden jeweils alle Messpunkte mit $t \leq 1 \text{ s}$ der tiefsten, bzw. alle mit $t \geq 2 \text{ s}$ der höchsten Temperatur verwendet. Daraus ergibt sich eine gesamte spektrale Verschiebung von $\Delta\nu = (63,5 \pm 0,9) \text{ cm}^{-1}$, einem Wert der ähnlich zu dem mit Indol in 1-Propanol gemessenen Resultat ist.

Wie man bereits der Solvation-Antwortfunktion $C_{\text{Solv.}}(t)$ (s. Abb. 5.22, links) entnehmen kann, zeigt sich analog zu 1-Propanol ein stark ausgeprägter β -Prozess, was auch hier auf die Charakteristik der TSD-Sonde Indol zurückzuführen ist, welche als polarer Farbstoff einen höheren Anteil an mechanischer Solvation misst als Quinoxalin. Daher wurde die KWW-Analyse des Masterplots (s. Abb., 5.22, rechts) analog zu 1-Propanol durchgeführt. Diese liefert $\phi_0 = 0,71 \pm 0,02$ und $\beta_{\text{KWW}} = 0,46 \pm 0,02$ als Ergebnis, wobei der Streckungsparameter β_{KWW} im für den α -Prozess typischen Bereich liegt und ϕ_0 identisch zu 1-Propanol ist. Letzteres legt nahe, dass eine lokale mechanische Solvationsmessung mit Naphthalin – analog zu 1-Propanol – einen ähnlich ausgeprägten β -Prozess aufweisen dürfte, was wiederum darauf hindeuten könnte, dass auch in einer makroskopischen Schermodulmessung wiederum ein starker β -Prozess auftritt.

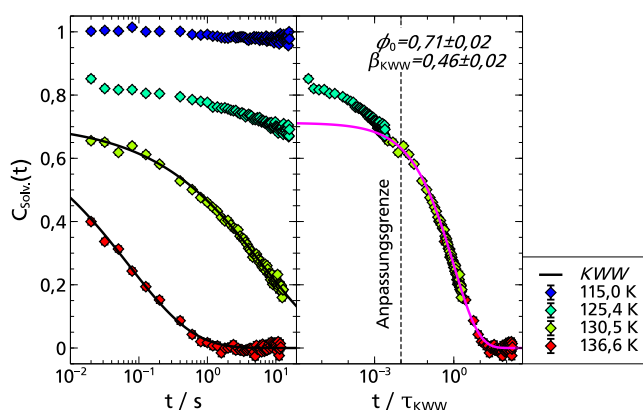


Abb. 5.22: Links: $C_{\text{Solv.}}(t)$ von Indol in 2E1B. Die gezeigten KWWs entspringen der globalen Anpassung im Masterplot. Rechts: Masterplot von Indol in 2-Ethyl-1-Butanol. Sowohl ein α - als auch ein β -Prozess sind hierin gut erkennbar. Um den α -Prozess zu beschreiben, wurde eine KWW-Funktion an die Daten angepasst, was $\phi_0 = 0,71 \pm 0,02$ und $\beta_{\text{KWW}} = 0,46 \pm 0,02$ als Ergebnis lieferte. Die Anpassungsgrenze wurde dabei identisch zu 1-Propanol gewählt.

Zusammenfassend lässt sich also festhalten, dass mit Hilfe der TSD-Sonde Indol 2E1B vermessen und normiert werden konnte, was auf die längere Lebensdauer Indols im Vergleich zu den ansonsten verfügbaren TSD-Sonden zurückzuführen ist. Diese Eigenschaft Indols konnte damit erstmals gewinnbringend eingesetzt werden und eröffnet für die Zukunft die Möglichkeit Lösungsmittel zu messen, die bisher außerhalb des mit der TSD-Methode zugänglichen Bereich lagen.

5.3.5 Indol in einer Glycerin-Wasser-Mischung

Nachdem die TSD-Sonde Indol nicht nur in der van-der-Waals-Flüssigkeit 2-MTHF, sondern auch in der wasserstoffbrückenbildenden Flüssigkeit 1-Propanol ausreichend charakterisiert und verstanden wurde und darüber hinaus gezeigt werden konnte, dass man mit Hilfe der längeren Lebensdauer im Vergleich zu den bisherigen TSD-Sonden Lösungsmittel wie 2E1B untersuchen und erstmals normieren kann, ist der nächste Schritt tatsächlich biochemisch relevante Lösungsmittel zu untersuchen. Am relevantesten ist mit Sicherheit Wasser, was aber aufgrund seiner Kristallisationseigenschaft im für die TSD zugänglichen Temperaturbereich ausscheidet. Glycerin-Wasser-Mischungen bieten sich als Alternative an, da sie bei der Kryokonservierung von Zellen und in weiteren biologischen Systemen ein wichtiges Lösungsmittel darstellen [3, 4, 6, 8, 15]. Darüber hinaus liegen ausführliche dielektrische Messungen vor [23], die darauf schließen lassen, dass bestimmte Glycerin-Wasser-Mischungen in der TSD mess- und normierbar sein dürften, sofern man die TSD-Sonde Indol verwendet. Zwar scheiterten bisherige Bemühungen pures Glycerin ($T_g \approx 190 \text{ K}$ [23]) mit Hilfe der TSD-Sonde Quinoxalin zu untersuchen daran, dass kein Normierungswert $\langle \nu(\infty) \rangle$ bestimmt werden konnte [149], allerdings weist Indol einerseits eine im Vergleich zu Quinoxalin deutlich längere Lebensdauer des Triplettzustand auf und andererseits ist die Glasübergangstemperatur T_g einer homogenen Glycerin-Wasser-Mischung bis zu 10 K niedriger als bei reinem Glycerin [23]. Beide Effekte führen dazu, dass bestimmte Glycerin-Wasser Mischungen normierbar sein dürften. Um sicher im Bereich der homogenen Mischung zu bleiben und nicht von Wasser-Wasser-Wechselwirkungen beeinträchtigt zu werden, wurde daher eine Glycerin-Wasser-Mischung mit $\chi_{\text{Glycerin}} = 70 \text{ mol } \%$

untersucht, deren $T_g \approx 182,5 \text{ K}$ beträgt [23]. Dazu wurde Glycerin ($> 99.7\%$) der Firma Carl Roth⁵⁸ mit Reinstwasser aus dem institutseigenen Wasseraufbereitungssystem gemischt.

Zunächst wurde diese Mischung mit Hilfe der dielektrischen Spektroskopie⁵⁹ untersucht, um zum einen an die Literaturdaten anknüpfen zu können und zum anderen einen Datensatz zu erhalten, dessen Temperaturen mit der TSD vergleichbar sind. Ziel dieser Untersuchung war es zudem abschätzen zu können, in welchem Temperaturbereich die Normierung $\langle \nu(\infty) \rangle$ zu finden ist. Abbildung 5.23 zeigt die dielektrischen Messdaten, die mit der Literatur im Einklang stehen [23]. Ihnen kann man anhand des schraffierten Bereichs entnehmen, dass Temperaturen mit $T > 200 \text{ K}$ mit der TSD messbar sein müssen, um den Normierungswert $\langle \nu(\infty) \rangle$ bestimmen zu können. Damit befindet man sich am oberen Rand des mit der TSD messbaren Temperaturbereichs. Ob eine Messung unter diesen Bedingungen erfolgreich sein kann, hängt im Besonderen davon ab, ob die auftretende Temperaturverbreiterung der Spektren dazu führt, dass man die zur Analyse notwendigen Peaks nicht mehr von den übrigen getrennt analysieren kann – wie dies beispielsweise bei Quinoxalin in reinem Glycerin der Fall war [149] – und davon, wie stark die Lebensdauer des Farbstoffs mit steigender Temperatur abnimmt. Beide Aspekte lassen sich nur schlecht im Vorhinein abschätzen, da sie stark vom jeweiligen Farbstoff und Lösungsmittel abhängen, was letztendlich dazu führt, dass es für jede Farbstoff/Lösungsmittel-Kombination von neuem ausgetestet werden muss.

Für die im Folgenden gezeigten Messungen wurde eine Indolkonzentration in der Glycerin-Wasser-Mischung von $\chi_{\text{Indol}} = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/mol}$ verwendet⁶⁰. Besonders hierbei war, dass man die Vormischung, des üblichen zweistufigen Mischverfahrens, zunächst auf $\sim 72^\circ\text{C}$, sprich 20°C über $T_{\text{Schmelz, Indol}}$ erwärmen musste, damit sich die Indolkristalle vollständig in der viskosen Glycerin-Wasser-Mischung lösen. Da ein Ausfallen der Indolkristalle im späteren Verlauf auch bei tieferen Temperaturen nicht beobachtbar war, dürften für die schlechte Löslichkeit bei Raumtemperatur wohl die Oberflächenkräfte der viskosen Glycerin-Wasser-Mischung ursächlich gewesen sein.

Erste Erkenntnisse über die Probe lassen sich aus den Phosphoreszenzspektren Indols, welche im Rahmen einer Solvatationsmessung in der Glycerin-Wasser-Mischung mit $\chi_{\text{Glycerin}} = 70 \text{ mol}\%$ aufgenommen wurden, extrahieren (vergleiche Abbildung 5.24). Man erkennt bei Betrachtung der Abbildung nur unwesentliche Unterschiede im Vergleich zu den Phosphoreszenzspektren Indols, die in anderen Lösungsmitteln aufgenommen wurden, woraus man schließen kann, dass die Temperaturverbreiterung nur eine untergeordnete Rolle spielt, sodass die Spektren im gewohnten Maße analysiert werden können.

Die dieser Analyse entstammenden Solvatations-Antwortfunktionen $C_{\text{Solv.}}(t)$ von Indol in der Glycerin-Wasser-Mischung sind in Abbildung 5.24 zusammen mit der Filon-Transformation ausgewählter Daten der dielektrischen Spektroskopie dargestellt. Es wurden im Temperaturbereich von $T = 165,0 \text{ K}$ bis $T = 205,0 \text{ K}$ sechs verschiedene Temperaturen mit einem dynamischen Bereich von bis zu drei Dekaden ($0,02 \text{ s}$ – $15,8 \text{ s}$) aufgenommen. Da mit steigender Temperatur die Phosphoreszenzlebensdauer des Farbstoffs Indol von $\tau_{\text{Indol}}(165,0 \text{ K}) = (5,95 \pm 0,02) \text{ s}$ auf $\tau_{\text{Indol}}(205,0 \text{ K}) = (1,57 \pm 0,02) \text{ s}$ abnimmt, sind die Messdaten für Temperaturen $T \geq 190,0 \text{ K}$ im Zeitbereich limitiert. Zur Bestimmung der Normierungswerte wurden im Falle von $\langle \nu(0) \rangle \equiv \nu_0$ alle Messpunkte der tiefsten Temperatur verwendet, während für $\langle \nu(\infty) \rangle \equiv \nu_\infty$ alle Messpunkte mit der höchsten Temperatur genutzt wurden. Die Stärke der gesamten spektralen Verschiebung ergab sich damit zu $\Delta \nu = (107,8 \pm 1,5) \text{ cm}^{-1}$ und liegt somit

⁵⁸ Carl Roth GmbH & Co. KG

⁵⁹ Die Daten wurden von Florian Pabst mit Hilfe des Novocontrol Alpha-N Analyzers aufgenommen und dankenswerterweise zur Verfügung gestellt.

⁶⁰ Die molare Masse der Mischung wurde wie folgt berechnet:

$$M_{\text{Misch}} = \chi_{\text{Gly}} \cdot M_{\text{Gly}} + (1 - \chi_{\text{Gly}}) \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} = 0,7 \cdot 92,09 \text{ g/mol} + 0,3 \cdot 18,02 \text{ g/mol} = 69,87 \text{ g/mol}$$

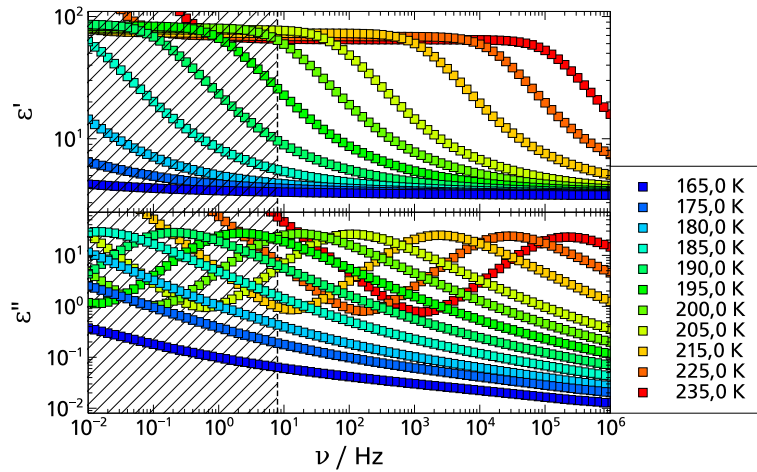


Abb. 5.23: Real- und Imaginärteil des dielektrischen Spektrums einer Glycerin-Wasser-Mischung mit $\chi_{\text{Glycerin}} = 70 \text{ mol } \%$. Die Daten stehen im Einklang mit Literaturdaten [23] und zeigen die DC-Leitfähigkeit, den hauptsächlichen Relaxationsprozess, sowie den für Glycerin typischen Hochfrequenzflügel. Der schraffierte Bereich gibt das mit dem TSD-Farbstoff Indol zugängliche Messfenster an. Ihm kann man entnehmen, dass Temperaturen mit $T > 200 \text{ K}$ mit der TSD messbar sein müssen, um eine Normierung erzielen zu können.

zwischen den mit Indol in 2-MTHF und 1-Propanol gemessenen Werten. Das ist insofern interessant, da die mikroskopische Lösungsmittelpolarität der Glycerin-Wasser-Mischung, also der E_{T}^{N} -Parameter, welcher mit der gesamten spektralen Verschiebung $\Delta \nu$ verknüpft ist [124], größer ist als bei 1-Propanol oder 2-MTHF⁶¹. Auch das Dipolmoment – welches zur mikroskopischen Lösungsmittelpolarität beiträgt – der Glycerin-Wasser-Mischung ($\mu_{\text{Glycerin}} = 2,67 \text{ D}$ [207], $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 1,85 \text{ D}$ [208]) ist nicht nur größer als das Dipolmoment 1-Propanols ($\mu_{\text{1P}} = 1,65 \text{ D}$ [38]), sondern auch größer als das Dipolmoment 2-MTHFs ($\mu_{\text{2-MTHF}} = 1,38 \text{ D}$ [38]). Selbst wenn die verschiedenen Glycerinkonformationen, die zum Teil deutlich unterschiedliche Dipolmomente im Bereich von $(2,0 - 5,9) \text{ D}$ ⁶² aufweisen [210], berücksichtigt werden, dürfte die mikroskopische Lösungsmittelpolarität in Form des E_{T}^{N} -Parameter im Falle der Glycerin-Wasser-Mischung dennoch größer sein als bei 1-Propanol und 2-MTHF und somit auch die gesamte spektrale Verschiebung $\Delta \nu$. Auf der anderen Seite ist die Verknüpfung zwischen der gesamten spektralen Verschiebung $\Delta \nu$ und E_{T}^{N} -Parameter auch mehr eine Tendenz, als eine strikte Abhängigkeit [124]. So hat sich beispielsweise für die TSD-Sonde Quinoxalin gezeigt, dass in 2-MTHF größere Werte der gesamten spektralen Verschiebung gemessen wurden, als von der Größe des E_{T}^{N} -Parameters zu erwarten gewesen wären [124].

An den Solvations-Antwortfunktion $C_{\text{Solv.}}(t)$ selbst erkennt man zunächst direkt, dass die Zeitkonstanten der TSD- und Dielektrikdaten im vorliegenden Temperaturbereich recht gut übereinstimmen. Allerdings zeigen die Dielektrikdaten einen steileren Abfall – er kann mit einem $\beta_{\text{KWW}} = 0,615$ beschrieben werden – gegenüber den TSD Daten. Ursächlich dafür ist die Tatsache, dass die dielektrische Spektroskopie sensibler auf Kreuzkorrelationen ist als die lokale TSD-Messmethode. Ein Vergleich von Lichtstreuung und dielektrischer Spektroskopie legte jüngst offen, dass ein ebensolcher Kreuzkorrelationsanteil maß-

⁶¹ $E_{\text{T,Glycerin}}^{\text{N}} = 0,812$, $E_{\text{T,H}_2\text{O}}^{\text{N}} = 1$, $E_{\text{T,1-Propanol}}^{\text{N}} = 0,617$, $E_{\text{T,2-MTHF}}^{\text{N}} = 0,179$ [107]

⁶² Berücksichtigt wurden dabei nur die Konformere, die nahe der Glasübergangstemperatur am häufigsten vorkommen [209].

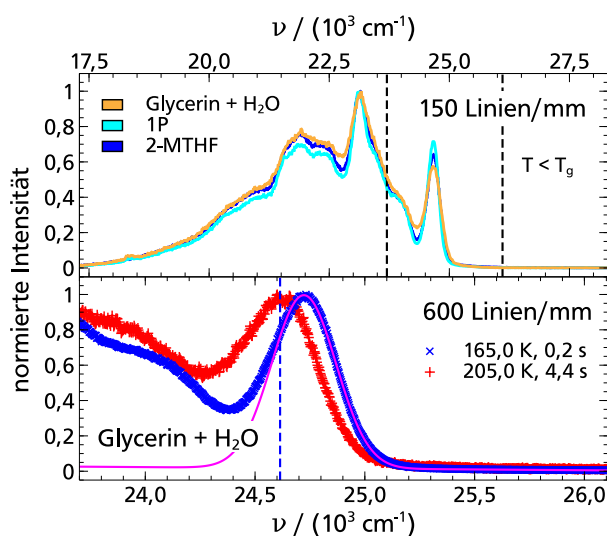


Abb. 5.24: Phosphoreszenzspektren der TSD-Sonde Indol in einer Glycerin-Wasser-Mischung mit $\chi_{\text{Glycerin}} = 70 \text{ mol } \%$. Aufgetragen ist die normierte Intensität über der Wellenzahl $\nu = 1/\lambda$. Oben: Vergleich der in der Glycerin-Wasser-Mischung, 1-Propanol und 2-MTHF unterhalb von T_g mit dem 150 Linien/mm Gitter aufgenommenen Spektren. Da alle Spektren ähnlich aussehen, spielt bei der Glycerin-Wasser-Mischung die Temperaturverbreiterung eine untergeordnete Rolle. Die Probe kann demnach, wie gewohnt vermessen und analysiert werden. Zwischen den gestrichelten Linien befindet sich der im unteren Bild dargestellte Messbereich. Unten: Während das blaue Spektrum mit dem unrelaxierten Lösungsmittel in Verbindung steht, bezieht sich das rote auf das vollkommen relaxierte Lösungsmittel. Zudem ist die exemplarische Anpassung der Hochenergieflanke mittels eines modifizierten Gauß-Profiles (magenta) im entsprechenden Bereich gezeigt. Der Unterschied in der spektralen Position beider Spektren gibt die Stärke der gesamten spektralen Verschiebung $\Delta \nu = (107,8 \pm 1,5) \text{ cm}^{-1}$ an.

geblich zur dielektrischen Antwort von Glycerin beiträgt [37]. Dieser Kreuzkorrelationsanteil wird dabei mit einem Streckungsparameter $\beta_{\text{KWW}} \approx 0,85$ beschrieben und ist zeitlich nur wenig vom α -Prozess getrennt, der wiederum in mehreren Messmethoden mit einem $\beta_{\text{KWW}} \approx 0,5$ beschrieben werden kann. Interessant ist ebenfalls die Beobachtung, dass die, mit Indol gemessene Glycerin-Wasser-Mischung, im Vergleich zu den bisher mit Indol untersuchten wasserstoffbrückenbildenden Flüssigkeiten nur einen, im Verhältnis zum α -Prozess, schwachen β -Prozess aufweist. Diese Erkenntnis steht dabei im Einklang mit rheologischen, sowie dielektrischen Untersuchungen an ebenjener Mischung [26] und weiteren wasserstoffbrückenbildenden Flüssigkeiten [24, 160, 161], was zusammengefasst darauf hindeutet, dass in der Glycerin-Wasser-Mischung eher der „Normalfall“ eines β -Prozesses vorliegt, während dessen Ausprägung in 1-Propanol und 2-Ethyl-1-Butanol eine Besonderheit darstellt.

Eine weitere Gegebenheit, die bei genauer Betrachtung von Abbildung 5.25 erkennbar wird, ist dass die Solvations-Antwortfunktionen $C_{\text{Solv.}}(t)$ Indols in der Glycerin-Wasser-Mischung nicht auf einen temperaturunabhängigen Wert von ν_{∞} abfallen. Vielmehr wird ν_{∞} zu einem temperaturabhängigen Wert, sprich $\nu_{\infty}(T)$. Das hat unmittelbar zur Folge, dass die übliche KWW-Analyse anhand des Masterplots nicht mehr durchgeführt werden kann, da der Masterplot selbst nicht erstellt werden kann, wenn $\nu_{\infty}(T)$ nicht mehr für alle Temperaturen bekannt ist, sondern selbst zum Anpassungsparameter wird. Daraus

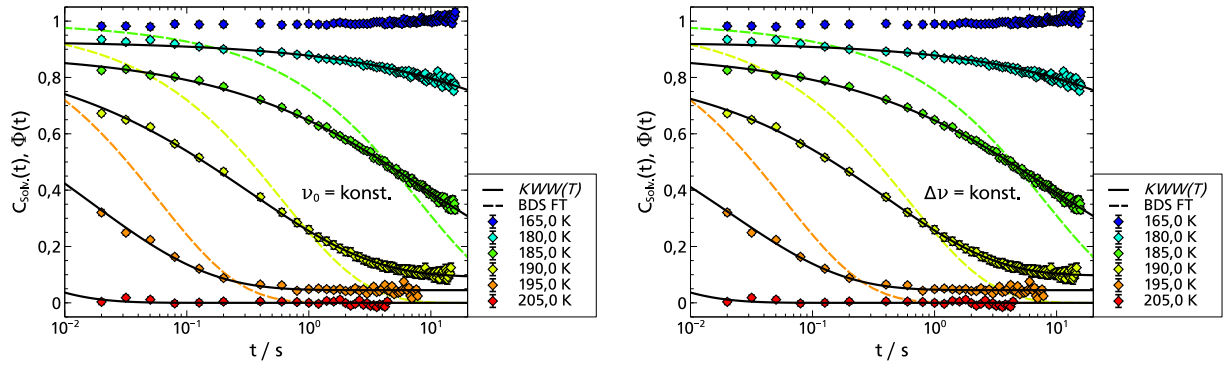


Abb. 5.25: Solvation-Antwortfunktion $C_{\text{Solv.}}(t)$ Indols in der Glycerin-Wasser-Mischung mit $\chi_{\text{Glycerin}} = 70 \text{ mol } \%$, sowie die Filon-Transformation (FT) ausgewählter Daten der dielektrischen Spektroskopie (BDS). $C_{\text{Solv.}}(t)$ wurde mittels temperaturabhängiger KWW-Funktionen angepasst. Links: Anpassung unter der Annahme $\nu_0(T) = \nu_0 = \text{konst.} \forall T$. Rechts: Anpassung unter der Annahme $\Delta \nu(T) = \Delta \nu = \text{konst.} \forall T$. Details finden sich im Text.

folgt wiederum, dass die KWW-Anpassung für jede Temperatur separat durchgeführt werden muss, um Zeitkonstanten und Streckungsparameter analysieren zu können. Zuvor drängt sich allerdings die Frage auf, ob ν_0 weiterhin konstant ist, oder auch von der Temperatur abhängt, sprich $\nu_0(T)$ gilt. Wenn letzteres der Fall sein sollte, muss auch die Frage gestellt werden, ob sich $\nu_\infty(T)$ und $\nu_0(T)$ gleichermaßen verändern, sprich der gesamte spektrale Verschiebung $\Delta \nu$ konstant ist oder sich sogar unabhängig voneinander verändert. Generell lässt sich in solchen Fällen der α -Prozess mit Hilfe der KWW-Funktion wie folgt beschreiben:

$$\nu_\alpha(t, T) = k(T) \cdot [\nu_0(T) - \nu_\infty(T)] \cdot \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_{\text{KWW}}(T)}\right)^{\beta_{\text{KWW}}(T)}\right] + \nu_\infty(T). \quad (5.1)$$

Dabei ist $k(T)$ das Stärkenverhältnis vom α - zu β - Prozess, $\nu_0(T)$ und $\nu_\infty(T)$ sind die energetischen Grenzfälle des nicht relaxierten Systems ($t \rightarrow 0$) und des vollständig relaxierten Systems ($t \rightarrow \infty$) – wobei $\Delta \nu(T) = \nu_0(T) - \nu_\infty(T)$ gilt – und $\tau_{\text{KWW}}(T)$ bzw. $\beta_{\text{KWW}}(T)$ ist die Relaxationszeit bzw. der Streckungsparameter des mit der KWW-Funktion beschriebenen α -Prozesses. Diese generelle Beschreibung führt allerdings zu fünf freien Anpassungsparametern, die mitunter stark korrelieren. Damit ist eine separate Anpassung der über drei Dekaden verteilten Messpunkte je Temperatur überbestimmt und somit eine unabhängige Aussage über das Temperaturverhalten von $\nu_\infty(T)$ und $\nu_0(T)$ nicht möglich. Beheben kann man dies grundsätzlich, indem man unabhängige Informationen beispielsweise über $\nu_0(T)$ mittels Singulett-Solvatationsdynamik-Messungen bei den selben tiefen Temperaturen erhält.

Für die hiesige Datenlage bleibt hingegen die Möglichkeit, die Daten unter Annahmen auszuwerten. Diesbezüglich ergeben sich aus den Erkenntnissen aller bisherigen TSD-Analysen zwei grundsätzliche Möglichkeiten, welche beide die Anzahl der freien Anpassungsparameter gleichermaßen reduzieren. Beide gemeinsam haben die Annahme inne, dass der Parameter $k(T)$, der das Stärkenverhältnis von α - zu β - Prozess beschreibt, als temperaturunabhängig angenommen werden kann, was sich mit dem eingeschränkten, der TSD zugänglichen, Temperaturbereich rechtfertigen lässt. Der Unterschied beider Analysemöglichkeiten liegt in der Annahme zu $\nu_0(T)$. Eine Möglichkeit ist anzunehmen, dass $\nu_0(T) = \nu_0 =$

Temperatur	180,0 K	185,0 K	190,0 K	195,0 K	205,0 K
angepasste Parameter	$\varphi_0, \tau_{\text{KWW}}$	$\varphi_0, \tau_{\text{KWW}}, \beta_{\text{KWW}}$	$\tau_{\text{KWW}}, \beta_{\text{KWW}}, d$	τ_{KWW}, d	τ_{KWW}
festgesetzte Parameter	β_{KWW}, d	d	φ_0	$\varphi_0, \beta_{\text{KWW}}$	$\varphi_0, \beta_{\text{KWW}}, d$

Tab. 5.2: Schema zur Anpassung der Solvations-Antwortfunktion $C_{\text{Solv.}}(t)$ Indols in der Glycerin-Wasser-Mischung mit $\chi_{\text{Glycerin}} = 70 \text{ mol\%}$. Das Schema ist identisch für beide Annahmen. Es gilt $\varphi_0 = \phi_0$ für die erste Annahme ($\nu_0(T) = \nu_0 = \text{konst. } \forall T$) und $\varphi_0 = \phi_0 \cdot \Delta \nu$ für die zweite Annahme ($\Delta \nu(T) = \Delta \nu = \text{konst. } \forall T$).

konst. $\forall T$, also explizit nicht temperaturabhängig ist, da man aus der Datenlage aller TSD-Experimente eine Temperaturabhängigkeit von ν_0 bisher nicht beobachten konnte. Für den Fall, dass dies lediglich am zu kurzen Zeiten beschränkten Messfenster liegt, greift die folgende Annahme, unter der sich eine Analyse durchführen lässt. Sie besagt, dass $\nu_0(T)$ und $\nu_\infty(T)$ die identische Temperaturabhängigkeit zu Grunde liegt, was zur Folge hat, dass $\Delta \nu(T) = \Delta \nu = \text{konst. } \forall T$ gilt. Auch diese Annahme lässt sich mit der Datenlage aus allen TSD-Experimenten rechtfertigen, hat aber zudem den Vorteil, dass es physikalisch eher vorstellbar scheint, dass die Ursache der Verschiebung – zumindest in erster Näherung – gleichermaßen auf beide energetische Grenzfälle ν_0 und ν_∞ wirkt.

Mit diesen beiden Annahmen lässt sich Gleichung (5.1) wie folgt darstellen, um letztendlich den α -Prozess der Solvations-Antwortfunktion $C_{\text{Solv.}}(t)$, wie es in Abbildung 5.25 dargestellt ist, beschreiben zu können. Für $\nu_0(T) = \nu_0 = \text{konst. } \forall T$ gilt:

$$\phi_\alpha(t) = \phi_0 \cdot [1 - d(T)] \cdot \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_{\text{KWW}}(T)} \right)^{\beta_{\text{KWW}}(T)} \right] + d(T), \quad (5.2)$$

wobei ϕ_0 das temperaturunabhängige Stärkenverhältnis von α - zu β -Prozess, und $d(T)$ den normierten Grenzfall $\nu_\infty(T)$ bezeichnet. Analog gilt für $\Delta \nu(T) = \Delta \nu = \text{konst. } \forall T$:

$$\phi_\alpha(t) = \phi_0 \cdot \Delta \nu \cdot \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_{\text{KWW}}(T)} \right)^{\beta_{\text{KWW}}(T)} \right] + d(T), \quad (5.3)$$

wobei $\phi_0 \cdot \Delta \nu = \text{konst. } \forall T$ gilt. Um die Daten anzupassen, wurde nach dem Schema, welches in Tabelle 5.2 dargestellt ist, vorgegangen und solange iteriert, bis die Lösungen stabil waren. Die Bestimmung der Werte $d(180,0 \text{ K}, 180,0 \text{ K})$ erfolgte mittels linearer Extrapolation aus den angepassten Werten $d(190,0 \text{ K}, 195,0 \text{ K})$, während $d(205,0 \text{ K}) \equiv 0$ gesetzt wurde. Die Anpassungsergebnisse finden sich in Tabelle 5.3.

Bei Betrachtung dieser Ergebnisse fallen mehrere Punkte auf. Der wichtigste Punkt ist dabei, dass die Auswertung unter beiden Annahmen, im Rahmen der Unsicherheit, im Wesentlichen zu identischen Ergebnissen führt. Die in Abbildung 5.26 dargestellte Arrheniusauftragung verdeutlicht diesen Befund. Um die Unsicherheit der gesamten Auswertung anhand der temperaturabhängigen Zeitkonstanten, die unter beiden Annahmen erzielt wurden, zu verdeutlichen, wurde deren Unsicherheit wie üblich mit dem Faktor zwei abgeschätzt. Zudem wurden die Maxima $\tau_{\text{max}} = 1/(2\pi \nu_{\text{max}})$ des dielektrischen Relaxationsprozesses aus Abbildung 5.23 analog zur Literatur aufgetragen und die dazu passende Vogel-Fulcher-Tam-

T	ϕ_0 bzw. $\phi_0 \cdot \Delta \nu$	τ_{KWW}	β_{KWW}	d
180,0 K		$(4,13 \pm 0,24) \cdot 10^2 \text{ s}$ $(3,48 \pm 0,20) \cdot 10^2 \text{ s}$		$(0,183 \pm 0,005)$ $(0,189 \pm 0,004)$
185,0 K		$(8,36 \pm 0,16) \cdot 10^0 \text{ s}$ $(8,20 \pm 0,15) \cdot 10^0 \text{ s}$		$(0,138 \pm 0,004)$ $(0,142 \pm 0,003)$
190,0 K	$(0,89 \pm 0,03)$ $(0,74 \pm 0,01)$	$(3,36 \pm 0,08) \cdot 10^{-1} \text{ s}$ $(4,13 \pm 0,09) \cdot 10^{-1} \text{ s}$	$(0,44 \pm 0,02)$ $(0,47 \pm 0,02)$	$(0,092 \pm 0,003)$ $(0,097 \pm 0,002)$
195,0 K		$(1,62 \pm 0,08) \cdot 10^{-2} \text{ s}$ $(2,12 \pm 0,10) \cdot 10^{-2} \text{ s}$		$(0,045 \pm 0,002)$ $(0,045 \pm 0,002)$
205,0 K		$(7,14 \pm 2,32) \cdot 10^{-4} \text{ s}$ $(9,53 \pm 3,08) \cdot 10^{-4} \text{ s}$		$\equiv 0$ $\equiv 0$

Tab. 5.3: Ergebnisse der Anpassung der Solvations-Antwortfunktion $C_{\text{Solv.}}(t)$ Indols in der Glycerin-Wasser-Mischung mit $\chi_{\text{Glycerin}} = 70 \text{ mol. \%}$. Rot bzw. gelb dargestellt sind die Ergebnisse, die unter der ersten Annahme ($\nu_0(T) = \nu_0 = \text{konst. } \forall T$) respektive zweiten Annahme ($\Delta \nu(T) = \Delta \nu = \text{konst. } \forall T$) erzielt wurden.

mann-Funktion aus ebendieser Literatur [23] eingefügt. Man erkennt, dass die temperaturabhängigen TSD-Zeitkonstanten unabhängig von der genauen Auswertung gut zu den temperaturabhängigen BDS-Zeitkonstanten passen.

Weiterhin kann man den in, Tabelle 5.3 dargestellten, Ergebnissen entnehmen, dass sich unter beiden Annahmen ein β_{KWW} finden lässt, welches alle Temperaturen gleichermaßen gut beschreibt. Dies ist analog zu der ansonsten bevorzugten, hier aber nicht durchführbaren, globalen Anpassung über einen Masterplot. Dieses temperaturunabhängige β_{KWW} ist zudem im für den α -Prozess typischen Bereich von $\beta_{\text{KWW}} \approx 0,5$, was zusätzlich dafür spricht, dass keine größere dynamische Heterogenität in dieser Glycerin-Wasser-Mischung vorliegt. Das bedeutet bildlich gesprochen, dass überall in der Probe die gleiche Dynamik und somit keine wesentlich unterschiedliche Zusammensetzung der einzelnen Solvationshüllen vorliegt. Interessant ist auch die Betrachtung der Vorfaktoren (ϕ_0 , bzw. $\phi_0 \cdot \Delta \nu$) im Zusammenhang mit $d(T)$, da sich darüber etwas über die gesamte spektrale Verschiebung aussagen lässt. Im Falle der ersten Annahme ($\nu_0(T) = \nu_0 = \text{konst. } \forall T$) lässt sich am Verlauf von $d(T)$ erkennen, dass die gesamte spektrale Verschiebung $\Delta \nu$ mit sinkender Temperatur kleiner wird und zwar innerhalb von 25 K um 18,3 %, sprich von $\Delta \nu(205,0 \text{ K}) = (107,8 \pm 1,5) \text{ cm}^{-1}$ auf $\Delta \nu(180,0 \text{ K}) = (88,0 \pm 5,6) \text{ cm}^{-1}$. Im Falle der zweiten Annahme ($\Delta \nu(T) = \Delta \nu = \text{konst. } \forall T$) kann man mit dem Stärkenverhältnis des α - zu β -Prozesses $\phi_0 = (0,89 \pm 0,03)$ zurückrechnen, dass $\Delta \nu = (89,6 \pm 3,4) \text{ cm}^{-1}$ beträgt und zwar für alle Temperaturen. Damit wäre $\Delta \nu_{\text{Glycerin}} \approx \Delta \nu_{1\text{-Propanol}}$ bei allerdings größerer mikroskopischer Lösungsmittelpolarität, wie oben bereits ausgeführt wurde.

Bleibt somit abschließend noch zu klären, was die Ursache für die Temperaturabhängigkeit der energetischen Grenzfälle ν_∞ und möglicherweise ν_0 sein könnte. Dazu sei zunächst die Beobachtung festgehalten, dass eine solche Temperaturabhängigkeit erstmals mit dieser Deutlichkeit bei der mit Indol untersuchten Glycerin-Wasser-Mischung auftrat. Weiterhin sei festgehalten, dass bisher in TSD-Untersuchungen von reinen Lösungsmitteln, unabhängig vom verwendeten Farbstoff, keine solche Temperatur-

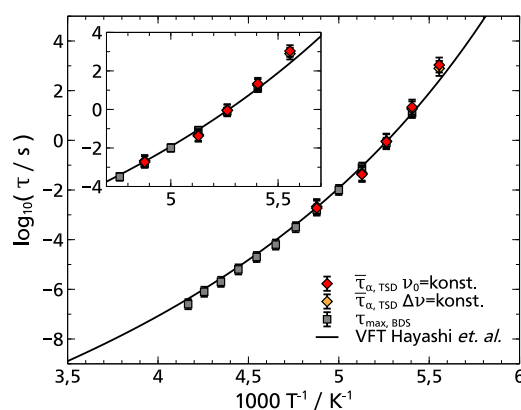


Abb. 5.26: Arrheniusdarstellung der Glycerin-Wasser-Mischung mit $\chi_{\text{Glycerin}} = 70 \text{ mol } \%$. Gezeigt sind die TSD-Ergebnisse, die unter zwei verschiedenen Annahmen ausgewertet wurden, sowie τ_{max} -Werte der dielektrischen Spektroskopie. Zudem wurde, die zur vorliegenden Glycerin-Wasser-Mischung passende Vogel-Fulcher-Tammann-Funktion (VFT) aus der Literatur [23] aufgetragen. Die angegebenen Messunsicherheiten vereinen Auswerteunsicherheiten und Temperaturunsicherheiten. Man erkennt, dass die temperaturabhängigen TSD- Zeitkonstanten unabhängig von der genauen Auswertung gut zu den temperaturabhängigen BDS- Zeitkonstanten passen. Details sind im Text zu finden.

abhängigkeit der energetischen Grenzfälle beobachtbar war. Wenn man hingegen einen genauen Blick auf die mit Quinoxalin untersuchten 1,2-Propylenglykol-D₂O-Mischungen [102], sowie Dimethylsulfoxid-Wasser-Mischungen [211] wirft, so lässt sich eine Temperaturabhängigkeit von zumindest ν_{∞} erahnen. Bei der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten 1-Propanol-Wasser-Mischungen fanden sich indes keine Indizien dafür, was aber auch an einer Verdeckung durch den auftretenden Debye-Prozess liegen könnte. Es bleibt somit festzuhalten, dass die Temperaturabhängigkeit der energetischen Grenzfälle ν_{∞} und möglicherweise ν_0 bisher nur in Mischsystemen beobachtet wurde. Somit muss man den lokalen Einfluss von Konzentrations- und Dichtefluktuationen, sowie Entmischungsvorgängen näher betrachten.

Zunächst führt die Verringerung der Dichte eines Systems (z.B. bedingt durch Temperaturerhöhung) dazu, dass ν_{∞} ansteigt [142], d.h. bei gleichbleibenden ν_0 würde die gesamte spektrale Verschiebung $\Delta \nu$ kleiner werden. Dieser Effekt, so zeigten Fluoreszenzanalysen am Beispiel von Dimethyl-S-Tetrazin in N-Butylbenzol, beträgt $\sim 10 \%$ bei einer Temperaturerhöhung von $\sim 100 \text{ K}$ [142]. Im Falle der hier vorgestellten Glycerin-Wasser-Mischung wurde aber der gegenläufige Effekt beobachtet, sprich bei einer Temperaturverringerung, also einer Vergrößerung der Dichte, stieg der Wert für ν_{∞} an. Damit stellt sich die Frage, ob eine Verringerung der Dichte in der ersten Solvatationshülle, z.B. durch verhältnismäßig mehr Wasseratome, zu dem beobachteten Effekt führen könnte. Wenn auf lokaler Ebene allerdings eine solche Konzentrationsänderung zu beobachten wäre, würde man keine Übereinstimmung der Zeitkonstanten zwischen dielektrischer Spektroskopie und TSD (vgl. Abbildung 5.26) erwarten. Würde eine solche Konzentrationsänderung hingegen nur für einige Solvatationshüllen zutreffen, wäre die dynamischen Heterogenität größer, sprich $\beta_{\text{KWW}} \ll 0,5$. Da dies im Rahmen der Messgenauigkeit aber auch nicht zutrifft, kann davon ausgegangen werden, dass lokale Konzentrationsänderungen und damit auch lokale Entmischungsvorgänge nicht der Grund für die Temperaturabhängigkeit von ν_{∞} und möglicherweise ν_0 sein können. Die letztendliche Ursache dafür bleibt somit weiter offen und sollte in weitergehenden, systematischen Untersuchungen an Mischsystemen analysiert werden.

Abschließend bleibt somit festzuhalten, dass es mit der TSD-Sonde Indol erstmals möglich war ein biochemisch relevantes Lösungsmittelgemisch, nämlich eine Glycerin-Wasser-Mischung mit $\chi_{\text{Glycerin}} = 70 \text{ mol } \%$ vollständig zu vermessen. Ausschlaggebend war hier vor allem, die im Vergleich zu den bisherigen Farbstoffen, längere Lebensdauer von Indol, mit der es möglich wurde bei Temperaturen $T > 200 \text{ K}$ TSD-Messungen aufzunehmen, sodass letztendlich der Normierungswert $\langle \nu(\infty) \rangle$ bestimmt werden konnte. Die TSD-Sonde Indol eröffnet somit der Messmethode Zugang zu höheren Temperaturen und damit auch zu Lösungsmitteln, die mit den sonst zur Verfügung stehenden TSD-Sonden nicht ohne Weiteres normiert werden können. Im konkreten Fall der Glycerin-Wasser-Mischung zeigte sich zudem ein neuartiges Phänomen in den Solvations-Antwortfunktionen $C_{\text{Solv.}}(t)$. Diese fielen nicht, wie sonst üblich auf einen temperaturunabhängigen Wert bei langen Zeiten ab, sondern auf einen Wert der von der jeweiligen Temperatur abhängt. Durch die Modifikation der Datenauswertung konnten aber dennoch Zeitkonstanten für die Strukturrelaxation ermittelt werden, die dabei im Einklang mit Literaturwerten aus der BDS stehen.

5.3.6 Modell-Heptapeptid in einer Glycerin-Wasser-Mischung

In diesem letztem Abschnitt des Kapitels werden nun erstmals TSD-Daten eines tatsächlich biochemisch relevanten Messsystems präsentiert. Da im vorherigen Abschnitt bereits gezeigt werden konnte, dass trotz anspruchsvoller Messbedingungen (hohe Temperaturen, Mischsystem) erstmals mit Hilfe der TSD lokale Erkenntnisse über ein biochemisch relevantes Lösungsmittel (Glycerin-Wasser-Mischung) erzielt werden konnten, wurde darauf aufbauend ein für die TSD hochkomplexes Modell-Heptapeptid mit Relevanz in der Krebsforschung [205] in der selben Glycerin-Wasser-Mischung untersucht. Die in diesem LTVSPWY-Peptid natürlich vorkommende Aminosäure Tryptophan (W) mit ihrer phosphoreszierenden Indolgruppe dient hierbei als TSD-Sonde. Dabei ist die Indolgruppe bereits ein natürlicher Bestandteil Tryptophans, d.h. es ist keine aufwändige Synthese von Nöten, um die TSD-Sonde kovalent mit dem Modell-Heptapeptid zu verbinden.

Die zentrale Fragestellung bei der Untersuchung dieses Modell-Heptapeptids ist, ob TSD-Untersuchungen an einem so komplexen Messobjekt überhaupt realisierbar sind und welche Aussagen sich in einem solchen Fall über die lokale Dynamik in der ersten Solvationshülle treffen lassen. Anders formuliert könnte man auch fragen, ob die wesentlichen Eigenschaften der TSD-Sonde Indol auch dann erhalten bleiben, wenn die Sonde kovalent an ein biochemisch relevantes Messobjekt gebunden ist. Daher war für die Wahl des LTVSPWY-Peptids als Modellpetid – neben der Relevanz in der Krebsforschung [205] – mitentscheidend, dass zunächst mit Tryptophan nur eine (offensichtliche) phosphoreszierende Einheit im Modell-Heptapeptid enthalten ist, sich diese aber in der Nähe möglicher Phosphoreszenzlöcher (Quencher) befindet, um so unter möglichst realen biochemischen Bedingungen belastbare Aussagen über die grundsätzliche Anwendbarkeit der TSD-Methode auf biochemische Fragestellungen zu erhalten.

Die vorliegende Messumgebung inklusive des LTVSPWY-Peptids ist in Abbildung 5.27 veranschaulicht. Die erste Solvationshülle um die phosphoreszierende Indolgruppe des LTVSPWY-Peptids ist farblich hervorgehoben. In unmittelbarer Nähe dieser phosphoreszierenden Indolgruppe befindet der, unter Umständen als Phosphoreszenzlöcher (Quencher) wirkende, Phenylring der Aminosäure Tyrosin (Y). Das für die folgenden TSD-Messungen verwendete Heptapeptid wurde unter Federführung von Susann Weißheit in den Arbeitsgruppen von Christina M. Thiele und Harald Kolmar⁶³ synthetisiert, aufgereinigt und charakterisiert. Die zur Verfügung stehende Menge des Heptapeptids wurde dann in einem einstufigen

⁶³ TU Darmstadt, Clemens-Schöpf-Institut für Organische Chemie und Biochemie

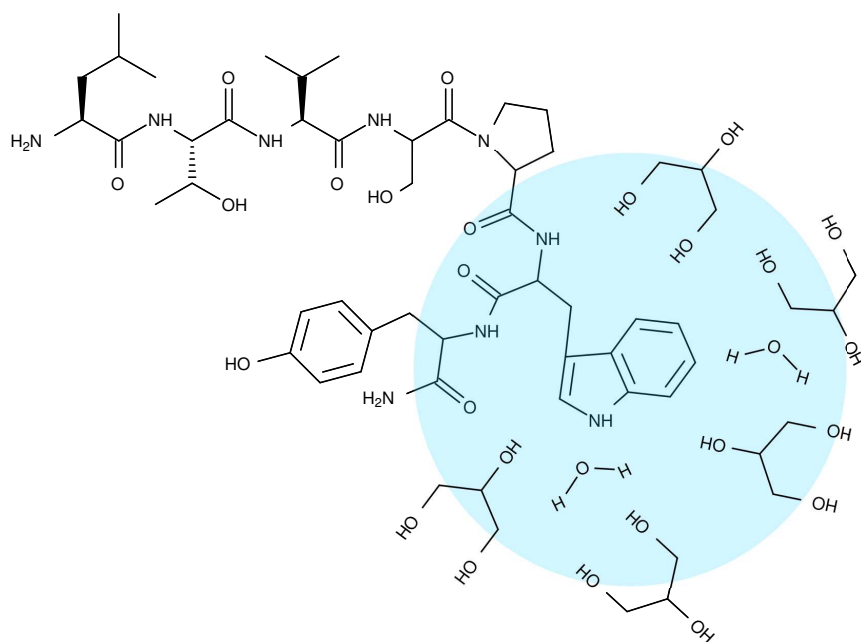


Abb. 5.27: Veranschaulichung der Messumgebung. Das LTVSPWY-Peptid ist von einer Glycerin-Wasser-Mischung umgeben. Die erste Solvatationshülle um die phosphoreszierende Indolgruppe des LTVSPWY-Peptides ist farblich hervorgehoben. Nur die lokale Dynamik in dieser ersten Solvatationshülle ist mit der TSD-Methode zugänglich.

Mischungsverfahren in derselben Glycerin-Wasser-Mischung ($\chi_{\text{Glycerin}} = 70 \text{ mol\%}$) gelöst, die für die Indol-Messungen genutzt wurde. Wie schon bei Indol wurde auch hier die Mischung bei $\sim 72^\circ\text{C}$ durchgeführt, um die Lösung des Heptapeptids in der viskosen Glycerin-Wasser-Mischung durch eine Verringerung der Oberflächenkräfte zu erleichtern. Die Farbstoff/Lösungsmittel-Konzentration betrug dabei $\chi_{\text{LTVSPWY}} = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/mol}$.

Erste Antworten auf oben aufgeworfenen Fragen hinsichtlich der Machbarkeit von TSD-Messungen in der vorliegenden Messumgebung lassen sich mit Hilfe der in Abbildung 5.28 gezeigten Phosphoreszenzspektren und Lebensdauern finden. Man erkennt direkt, dass das Phosphoreszenzspektrum, das mit dem Modell-Heptapeptid in der Glycerin-Wasser-Mischung aufgenommen wurde, eine große Ähnlichkeit zu den mit Indol in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen Spektren aufweist. Das Phosphoreszenzspektrum des LTVSPWY-Peptides ist dabei um $\sim 250 \text{ cm}^{-1}$ rotverschoben und etwas verbreitert im Vergleich zu den Phosphoreszenzspektren Indols. Aus den Untersuchungen mit Cbz-Tryptophan ist allerdings bekannt, dass dies keine Beeinträchtigung der weiteren Analyse nach sich zieht. Diese kann auch im vorliegenden Fall an der Hochenergieflanke durchgeführt werden. Da zudem die Temperaturabhängigkeit der Phosphoreszenzlebensdauer des Heptapeptids in der Glycerin-Wasser-Mischung identisch zur der Indols ist, kann man aus alldem folgern, dass die kovalent gebundene Indolgruppe die einzige phosphoreszierende Gruppe im gesamten LTVSPWY-Peptid ist und dass diese Gruppe weder durch das Heptapeptid als Ganzes, noch durch die Aminosäure Tyrosin im Speziellen, wesentlich in ihrer Eigenschaft als TSD-Sonde beeinflusst wird.

Die mit dem LTVSPWY-Peptid in der Glycerin-Wasser-Mischung gemessene gesamte spektrale Verschiebung $\Delta\nu = (235,7 \pm 8,5) \text{ cm}^{-1}$ ist hierbei größer als der mit Indol in derselben Glycerin-Wasser-Mischung

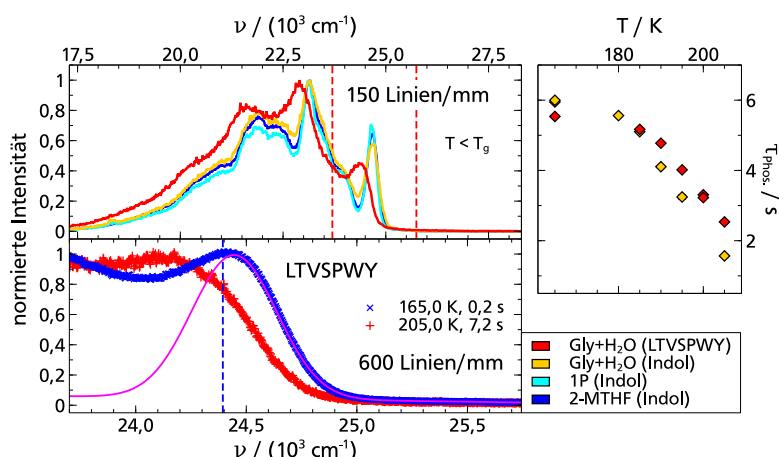


Abb. 5.28: Phosphoreszenzspektren des LTVSPWY-Peptids in einer Glycerin-Wasser-Mischung mit $\chi_{\text{Glycerin}} = 70 \text{ mol } \%$. Aufgetragen ist die normierte Intensität über der Wellenzahl $\nu = 1/\lambda$. Oben: Vergleich des unterhalb von T_g mit dem 150 Linien/mm Gitter aufgenommenen LTVSPWY-Peptid-Spektrums in der Glycerin-Wasser-Mischung mit Indol-Spektren in verschiedenen Lösungsmitteln. Alle Spektren zeigen eine prinzipiell ähnliche Struktur. Das LTVSPWY-Peptid-Spektrum ist dabei etwas verbreitert und um $\sim 250 \text{ cm}^{-1}$ verschoben, kann aber dennoch vermessen und analysiert werden. Zwischen den gestrichelten Linien befindet sich der im unteren Bild dargestellte Messbereich. Unten: Während das blaue Spektrum mit dem unrelaxierten Lösungsmittel in Verbindung steht, bezieht sich das rote auf das vollkommen relaxierte Lösungsmittel. Zudem ist die exemplarische Anpassung der Hochenergieflanke mittels eines modifizierten Gauß-Profiles (magenta) im entsprechenden Bereich gezeigt. Der Unterschied in der spektralen Position beider Spektren gibt die Stärke der gesamten spektralen Verschiebung $\Delta \nu = (235,7 \pm 8,5) \text{ cm}^{-1}$ an. Rechts: Das LTVSPWY-Peptid und Indol zeigen in der Glycerin-Wasser-Mischung die gleiche Phosphoreszenzlebensdauer τ_{Phos} in Abhängigkeit der Temperatur, womit es keine Anzeichen für Phosphoreszenzlöschung (Quenching) bei Verwendung des LTVSPWY-Peptids gibt.

gemessene Wert. Dies lässt sich damit erklären, dass sich im Falle des Heptapeptids mehr polare Molekülanteile in der ersten Solvatationshülle, aufgrund der Anwesenheit desselben, befinden.

Da somit die kovalent ans LTVSPWY-Peptid gebundene phosphoreszierende Indolgruppe noch immer alle Eigenschaften einer TSD-Sonde aufweist, können aus den, im Rahmen einer Solvatationsmessung aufgenommenen, Phosphoreszenzspektren die Solvatations-Antwortfunktionen $C_{\text{Solv.}}(t)$ bestimmt werden. Diese sind in Abbildung 5.29 gezeigt. Es wurden im Temperaturbereich von $T = 165,0 \text{ K}$ bis $T = 205,0 \text{ K}$ sechs verschiedene Temperaturen mit einem dynamischen Bereich von bis zu drei Dekaden ($0,02 \text{ s}$ - $15,8 \text{ s}$) aufgenommen. Da mit steigender Temperatur die Phosphoreszenzlebensdauer abnimmt, sind die Messdaten für Temperaturen $T \geq 195,0 \text{ K}$ im Zeitbereich limitiert. Zur Bestimmung der Normierungswerte wurden im Falle von $\langle \nu(0) \rangle \equiv \nu_0$ alle Messpunkte der tiefsten Temperatur verwendet, während für $\langle \nu(\infty) \rangle \equiv \nu_\infty$ alle Messpunkte mit $t \geq 0,6 \text{ s}$ der höchsten Temperatur genutzt wurden. Die Auswertung der Solvatations-Antwortfunktionen $C_{\text{Solv.}}(t)$ erfolgte dann nach dem gleichen Schema, wie bei der mit Indol vermessenen Glycerin-Wasser-Mischung. Tabelle 5.4 zeigt dieses Schema, während in Tabelle 5.5 die Auswertungsergebnisse dargestellt sind.

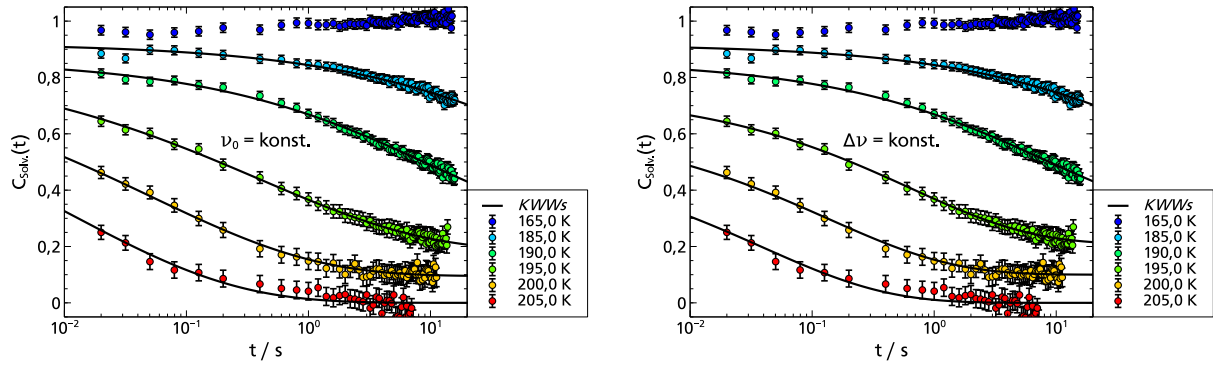


Abb. 5.29: Solvation-Antwortfunktion $C_{\text{Solv.}}(t)$ des LTVSPWY-Peptids in der Glycerin-Wasser-Mischung mit $\chi_{\text{Glycerin}} = 70 \text{ mol\%}$. Die Beschreibung erfolgte wurde mittels temperaturabhängiger KWW-Funktionen. Links: Anpassung unter der Annahme $\nu_0(T) = \nu_0 = \text{konst.} \forall T$. Rechts: Anpassung unter der Annahme $\Delta \nu(T) = \Delta \nu = \text{konst.} \forall T$. Details sind im Text beschrieben.

Temperatur	185,0 K	190,0 K	195,0 K	200,0 K	205,0 K
angepasste Parameter	$\varphi_0, \tau_{\text{KWW}}$	$\varphi_0, \tau_{\text{KWW}}, \beta_{\text{KWW}}$	$\tau_{\text{KWW}}, \beta_{\text{KWW}}, d$	τ_{KWW}, d	τ_{KWW}
festgesetzte Parameter	β_{KWW}, d	d	φ_0	$\varphi_0, \beta_{\text{KWW}}$	$\varphi_0, \beta_{\text{KWW}}, d$

Tab. 5.4: Schema zur Anpassung der Solvations-Antwortfunktion $C_{\text{Solv.}}(t)$ des LTVSPWY-Peptids in der Glycerin-Wasser-Mischung mit $\chi_{\text{Glycerin}} = 70 \text{ mol\%}$. Das Schema ist identisch für beide Annahmen. Es gilt $\varphi_0 = \phi_0$ für die erste Annahme ($\nu_0(T) = \nu_0 = \text{konst.} \forall T$) und $\varphi_0 = \phi_0 \cdot \Delta \nu$ für die zweite Annahme ($\Delta \nu(T) = \Delta \nu = \text{konst.} \forall T$).

Bei genauer Betrachtung der Auswertungsergebnisse in Tabelle 5.5, sowie den gemittelten Relaxationszeiten für den strukturellen α -Prozess, welche in Abbildung 5.30 veranschaulicht sind, fallen besonders zwei markante Unterschiede, zwischen der mit dem LTVSPWY-Peptid und der mit Indol durchgeführten TSD-Messung in derselben Glycerin-Wasser-Mischung, auf. Zum einen ist der Streckungsparameter β_{KWW} bei der Messung mit dem Heptapeptid kleiner als bei der Messung mit Indol, was sich wie im Falle von Cbz-Tryptophan damit erklären lässt, dass die Dynamik der Lösungsmittelmoleküle in Anwesenheit des Heptapeptids heterogener ist, da je nach Ausrichtung der LTVSPWY-Peptidstruktur die lokale Dynamik in der ersten Solvationshülle mal mehr und mal weniger eingeschränkt wird. Zum anderen – und das ist der maßgebliche Unterschied zwischen beiden Messungen – findet die Dynamik in der ersten Solvationshülle auf deutlich verschiedenen Zeitskalen statt. Die Dynamik, die mit der phosphoreszierenden Indolgruppe des LTVSPWY-Peptids gemessen wird, ist um einen Faktor von ~ 30 langsamer als die Dynamik, die mit Indol in derselben Glycerin-Wasser-Mischung gemessen wird. Beide Auswertungsansätze führen hierbei im Rahmen der Auswertegenauigkeit zu identischen mittleren Relaxationszeiten. Ursächlich für diese Verlangsamung der Dynamik dürften Effekte eines intrinsischen Confinements sein, d.h. die Möglichkeiten zur Reorientierung der Lösungsmittelmoleküle sind durch den nicht phosphoreszierenden Teil des Heptapeptids in der ersten Solvationshülle eingeschränkt. Da nach den Erkenntnissen aus Abschnitt 5.3.2 zu erwarten ist, dass dieser nicht phosphoreszierende Teil des LTVSPWY-Peptids deutlich langsamer als die Lösungsmittelmoleküle relaxiert und somit für diese quasi starr erscheint,

T_{LTVSPWY}	ϕ_0 bzw. $\phi_0 \cdot \Delta \nu$	τ_{KWW}	β_{KWW}	d
185,0 K	(0,84 ± 0,04) (0,53 ± 0,03)	(1,11 ± 0,06) · 10 ² s (7,97 ± 0,35) · 10 ¹ s	(0,40 ± 0,02) (0,43 ± 0,02)	(0,372 ± 0,013) (0,412 ± 0,008)
190,0 K		(9,42 ± 0,37) · 10 ⁰ s (7,72 ± 0,30) · 10 ⁰ s		(0,279 ± 0,011) (0,309 ± 0,006)
195,0 K		(4,03 ± 0,33) · 10 ⁻¹ s (6,62 ± 0,43) · 10 ⁻¹ s	(0,32 ± 0,01) (0,43 ± 0,02)	(0,185 ± 0,008) (0,211 ± 0,004)
200,0 K		(5,22 ± 0,30) · 10 ⁻² s (1,44 ± 0,09) · 10 ⁻¹ s		(0,095 ± 0,003) (0,101 ± 0,003)
205,0 K		(1,17 ± 0,13) · 10 ⁻² s (4,13 ± 0,49) · 10 ⁻² s		≡ 0 ≡ 0

Tab. 5.5: Ergebnisse der Anpassung der Solvations-Antwortfunktion $C_{\text{Solv.}}(t)$ des LTVSPWY-Peptids in der Glycerin-Wasser-Mischung mit $\chi_{\text{Glycerin}} = 70 \text{ mol \%}$. Rot bzw. gelb dargestellt sind die Ergebnisse, die unter der ersten Annahme ($\nu_0(T) = \nu_0 = \text{konst.} \forall T$) respektive zweiten Annahme ($\Delta \nu(T) = \Delta \nu = \text{konst.} \forall T$) erzielt wurden.

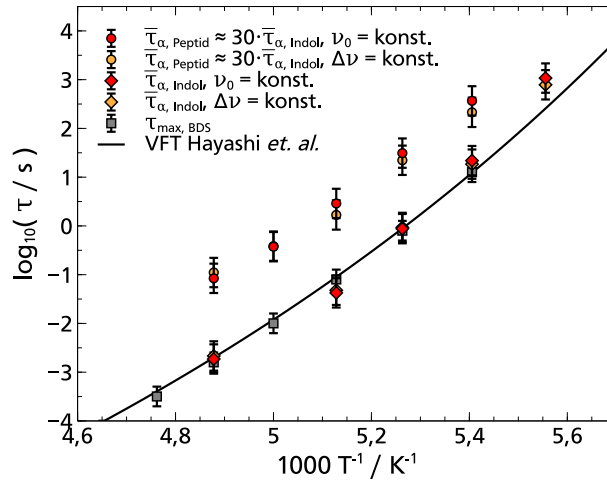


Abb. 5.30: Arrheniusdarstellung der Glycerin-Wasser-Mischung mit $\chi_{\text{Glycerin}} = 70 \text{ mol \%}$. Gezeigt sind die TSD-Ergebnisse, die mit Indol und dem LTVSPWY-Peptid erzielt und unter zwei verschiedenen Annahmen ausgewertet wurden, wobei beide Annahmen zu gleichen Zeitkonstanten führen. Zusätzlich eingezeichnet sind τ_{max} -Werte der dielektrischen Spektroskopie zusammen mit einer Vogel-Fulcher-Tammann-Funktion (VFT) aus der Literatur [23]. Die angegebenen Messunsicherheiten vereinen dabei Auswertungsunsicherheiten und Temperaturunsicherheiten. Es ist deutlich zu erkennen, dass die mit dem LTVSPWY-Peptid gemessene Dynamik langsamer ist als die mit Indol gemessenen Relaxationszeiten der Lösungsmittelmoleküle.

kann man aufgrund der resultierenden eingeschränkten Geometrie erwarten, dass die Reorientierung der Lösungsmittelmoleküle in Folge der externen Störung mehr Zeit in Anspruch nimmt als wenn keine geometrischen Einschränkungen vorliegen.

Zusammenfassend konnten die TSD-Untersuchungen am Modell-Heptapeptid, das in einer Glycerin-Wasser-Mischung gelöst wurde, erfolgreich durchgeführt werden. Die Untersuchung der lokalen Solvatationshülle um die phosphoreszierende Indolgruppe unter kryokonservierenden Bedingungen zeigte dabei eine deutlich langsamere Dynamik als die Vergleichsmessung ohne LTVSPWY-Peptid, was auf einen intrinsischen Confinement-Effekt schließen lässt. In zukünftigen Untersuchungen muss nun die Frage geklärt werden, inwiefern diese dynamische Verlangsamung mit der spezifischen lokalen Umgebung einhergeht oder ob dafür lediglich die Anwesenheit einer Makromoleküls von Nöten ist und demnach diese Verlangsamung auch in einem beliebigen Heptapeptid sichtbar wäre. Weiterhin sollte für zukünftige Anwendungen geklärt werden, welchen Einfluss eine Verschiebung der Tryptophansequenz im Heptapeptid hat und welcher Einfluss aus der Anwesenheit mehrerer Tryptophane resultiert.

Allein aus der Tatsache, dass erstmals ein kovalent gebundenes Farbstoffmolekül erfolgreich als TSD-Sonde genutzt werden konnte, ergeben sich allerdings zahlreiche weitere Anwendungen der Methode im Allgemeinen. So ist nun denkbar, dass TSD-Sonden genau dort angebracht werden, wo interessante dynamische Prozesse einer lokalen Untersuchung bedürfen, ohne dabei befürchten zu müssen, dass die Eigenschaften der TSD-Sonden dadurch grundlegend verändert werden.

Zudem eröffnen sich nach der erstmaligen, erfolgreichen TSD-Untersuchung an einem biochemisch aktivem Molekül, für die TSD-Methode vollkommen neue Anwendungsgebiete in der Biochemie und Biophysik. Überall wo die Aminosäure Tryptophan eingebaut ist, ist es nun prinzipiell denkbar TSD-Untersuchungen durchzuführen. Da die Indolgruppe Tryptophans bereits erfolgreich als Sonde in verschiedenen, auf der Fluoreszenz von Indol basierten, Messtechniken zum Einsatz kam [3, 10, 212–215], besteht darüber hinaus die Möglichkeit die natürliche Aminosäure Tryptophan als universelle, lokale Sonde zu verwenden und durch die Kombination von Fluoreszenz- und Phosphoreszenzmesstechniken ein und dieselbe Probe in sowohl einem breiten dynamischen Bereich wie auch Temperaturbereich untersuchen zu können.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel werden zunächst die wesentlichen Erkenntnisse, die im Rahmen dieser Arbeit erzielt wurden, zusammengefasst. Darauf aufbauend werden anschließend im Ausblick Ideen skizziert, wie das Projekt kurz- und mittelfristig fortgeführt werden kann.

6.1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das bestehende Messsystem optimiert, das Verständnis der TSD-Standardsonden vertieft, deren Verhältnis zu makroskopischen Messtechniken geklärt, die Grundannahme des Shoving Modells mit experimentellen Daten untermauert, eine mikroskopische Signatur eines Debye-artigen Prozesses entdeckt, vorhandene TSD-Sonden modifiziert, ein Leitfaden zu deren Charakterisierung etabliert, neue TSD-Sonden gefunden, deren Charakteristik verstanden, diese gewinnbringend eingesetzt und der TSD-Messmethode neue Anwendungsbereiche eröffnet.

Im Detail wurde das dynamisch zugängliche Zeitfenster durch Optimierung der Datenaufnahme um eine Dekade erweitert. Man kann nun mit der dipolaren TSD-Sonde Quinoxalin im Zeitbereich von 0,1 ms-1 s Messdaten aufnehmen. Da die Phosphoreszenzlebensdauer der TSD-Sonde allerdings auch temperaturabhängig ist, ist dieses Zeitfenster je nach Lösungsmittel bei hohen Temperaturen mitunter nur eingeschränkt nutzbar. Weitere Optimierungen der Datenaufnahme führten zusätzlich dazu, dass die gleiche Datenqualität in kürzerer Messzeit aufgenommen werden konnte. Hierbei half die Temperaturabhängigkeit der Phosphoreszenzlebensdauer, da bei kürzerer Lebensdauer auch die Repetitionsrate des Lasers reduziert werden konnte.

Das Verständnis der TSD-Standardsonden konnte durch Vergleiche mit makroskopischen Messgrößen vertieft werden. So konnte gezeigt werden, dass im Falle einer polaren TSD-Sonde die dielektrische Permittivität die passende makroskopische Vergleichsgröße darstellt. Darüber hinaus zeigte sich, dass sich die TSD-Daten gut mit PCS-Daten vergleichen ließen. Vor allem, wenn wie in Monohydroxyalkoholen die dielektrischen Daten von Kreuzkorrelationseffekten dominiert werden, stellen die PCS Kurven die passenderen Vergleichsgrößen dar. Im Falle der unpolaren TSD-Sonde Naphthalin zeigte ein Vergleich mit makroskopischen Schermoduldaten, dass nicht nur die Zeitkonstanten, sondern auch die Form der strukturellen α -Relaxation, sowie das Stärkenverhältnis zwischen α - zu β -Prozesses sehr gut übereinstimmen. Eine TSD-Messung mit Naphthalin kann demnach als lokale Schermodulmessung aufgefasst werden. Diese Erkenntnis lieferte dabei auch eine experimentelle Rechtfertigung für das bisherige Vorgehen zur Überprüfung des Shoving Modells.

In Untersuchungen an 5M2H und 1-Propanol-Wasser-Mischungen konnte erstmals in der TSD ein Debye-artiger Prozess detektiert werden. Dessen Beitrag zur in der TSD gemessenen Solvatations-Antwortfunk-

tion liegt hierbei in der Größenordnung von $\sim 10\%$. Zudem ist der Debye-artige Prozess in der TSD nur dann sichtbar, wenn sterische Hinderungen auf molekularer Ebene – ähnlich wie in der PCS – dafür sorgen, dass die Gesamtkorrelation nicht vollständig über die strukturelle α -Relaxation abfällt, sondern eine Restkorrelation übrig bleibt, die auf einer langsameren Zeitskala als der α -Prozess relaxiert.

Nachdem die TSD-Standardsonden verstanden waren, wurden neue TSD-Sonden auf Basis Naphthalins charakterisiert. Aufgrund von chemischen Modifikationen haben diese die Möglichkeit kovalent mit Oberflächen oder Makromolekülen verbunden zu werden. Basierend auf den damit erzielten Erkenntnissen wurde ein Leitfaden zur Charakterisierung potentieller TSD-Sonden erstellt, mit dessen Hilfe der Farbstoff Indol als weitere TSD-Sonde identifiziert werden konnte. Die Charakterisierung Indols in 2-MTHF und 1-Propanol ergab, dass es sowohl Anteile mechanischer wie auch dipolarer Solvation messen kann. Besonders an Indol ist dabei, dass es eine Lebensdauer von mehreren Sekunden aufweist, sodass das dynamische Messfenster erstmals hin zu längeren Zeiten erweitert werden konnte. In Kombination mit den bisherigen TSD-Sonden konnten auf die Weise fünf Dekaden dipolare Solvation gemessen werden und vier Dekaden mechanische Solvation.

Weiterhin wurden auch Modifikationen von Indol gefunden, die sich als TSD-Sonde eignen, mit Tryptophan sogar eine natürliche Aminosäure, die Bestandteil zahlreicher biochemisch relevanter Systeme ist. Ein solches biochemisch relevantes System konnte anschließend erstmals mit Hilfe der TSD untersucht werden. Die kovalent gebundene Indolgruppe diente dabei als natürliche TSD-Sonde in einem Modell-Heptapeptid. Damit konnte auch erstmals gezeigt werden, dass eine kovalent gebundene TSD-Sonde immer noch als solche fungiert und Informationen über die lokale Dynamik in ihrer ersten Solvationshülle liefert.

Somit stehen schlussendlich mehrere neue TSD-Sonden zur Verfügung, die allesamt charakterisiert, sowie verstanden wurden und die Möglichkeit bieten an Oberflächen oder Makromoleküle kovalent gebunden zu werden, was gewinnbringend eingesetzt werden kann, um neue Erkenntnisse über die lokale Dynamik in solchen Umgebungen zu erzielen.

6.2 Ausblick

Im Folgenden werden aufbauend auf den Ergebnissen dieser Arbeit Vorschläge gemacht, wie das Projekt kurz- und mittelfristig fortgeführt werden kann. Am naheliegendsten ist es hierbei die neu gefundenen TSD-Sonden auf Indolbasis weiter zu nutzen. Besonders von der Möglichkeit diese Sonden an Makromoleküle oder Oberflächen anzubringen, sollte Gebrauch gemacht werden, da die Stärken der TSD-Methode unter solchen eingeschränkten Geometrien voll zum Tragen kommen. Die kovalent Bindung von Tryptophan an poröses Silica ist dabei gerade in Arbeit. Denkbar ist zudem mittels unterschiedlich langer TSD-Sonden die lokale Dynamik als Funktion des Abstands zur Porenwand zu untersuchen.

Weiterhin sollten in biochemisch relevanten Systemen weitere Untersuchung und Charakterisierungen vorgenommen werden. So könnte beispielsweise aufbauend auf den Erkenntnissen des LTVSPWY-Peptids geklärt werden, wie sich eine Positionsvariation der TSD-Sonde in Peptiden auswirkt oder welchen Einfluss die Aminosäuren in direkter Umgebung der TSD-Sonde auf diese haben. Darüber hinaus stellt sich auch die Frage, welchen Abstand zwei kovalent gebundene Sondenmoleküle voneinander haben müssen, damit sie nicht miteinander wechselwirken.

Da Indol darüber hinaus auch fluoreszierende Eigenschaften besitzt, sollte ein Vergleich mit gängigen Fluoreszenzmessstechniken angestrebt werden. So könnte man Tryptophan beispielsweise als universelle

Sonde einsetzen, mit der man ein und dieselbe Probe mit verschiedenen Fluoreszenz- und Phosphoreszenzmesstechniken über sowohl einen breiten dynamischen Bereich wie auch Temperaturbereich untersuchen kann.

Neben all diesen weiterführenden Fragestellungen sollten mit Hilfe der neu gefundenen TSD-Sonden auch Systeme untersucht werden, die mit den TSD-Standardsonden bisher nicht untersucht werden konnten, weil entweder die Phosphoreszenzlebensdauer zu gering ist oder sie aber so stark von der Temperatur und dem Lösungsmittel abhängt, dass es nicht möglich ist einen kompletten Datensatz zu messen. Auf der anderen Seite sollte der Vergleich zwischen Indol und den TSD-Standardsonden Quinoxalin und Naphthalin auf weitere Lösungsmittel ausgedehnt werden, um weitere Erkenntnisse über die TSD-Sonden zu gewinnen.

Auch die TSD-Standardsonden eignen sich für weitere Erkenntnisse. So sollten beispielsweise mit der unpolaren TSD-Sonde Naphthalin insbesondere die Lösungsmittel untersucht werden, bei denen makroskopische Schermodulmessungen im Widerspruch zur Vorhersage des Shoving Modells stehen. Mit polaren TSD-Sonden hingegen könnten weitere Systeme vermessen werden, um zu erforschen, ob der α -Prozess auch in der TSD eine generische Form aufweist, wie dies für zahlreiche Systeme mit Hilfe der PCS gezeigt werden konnte.

Zusätzlich ist es wünschenswerte weitere TSD-Sonden zu identifizieren und charakterisieren. Weitere unpolare TSD-Sonden wären hier von besonderem Vorteil, da mit Naphthalin derzeit nur ein unpolarer Farbstoff als TSD-Sonde zur Verfügung steht und dessen Lebensdauer dabei stark temperaturabhängig ist, sodass Naphthalin tatsächlich nur in einem eingeschränkten Temperaturbereich als TSD-Sonde genutzt werden kann. Für weitere Farbstoffe kommen dabei generell Doppelringstrukturen in Frage. Vielversprechend und von biochemischer Relevanz sind hierbei beispielsweise Koffein, Melatonin und Serotonin. Anthracen, Biphenyl, Phenanthren, Triphenylamin und Triphenylen könnten hingegen als unpolare TSD-Sonden infrage kommen.

Auch am Messaufbau können weitere Modifikationen vorgenommen werden. An oberster Stelle steht hierbei der Aufbau eines sogenannten „magic-angle-Experiments“. In einem solchen Experiment kann man die Polarisation des eingestrahlten Lichtes und des detektierten Lichtes separat einstellen. Ist beides linear polarisiert und steht im magischen Winkel von $\mu = 54,74^\circ$ zueinander, ist die gemessene Intensität unabhängig von der Rotation des Farbstoffmoleküls. Auch wenn der Effekt der Farbstoffrotation in den bislang untersuchten Systemen vernachlässigbar war, so gewinnt er an Bedeutung, sobald das molekulare Gewicht des Farbstoffs leichter ist als das des Lösungsmittels. Wenn man sich in Zukunft diesbezüglich nicht einschränken möchte, ist es folglich unabdingbar ein „magic-angle-Experiment“ aufzubauen. Eine weitere Optimierung, die man am Aufbau vornehmen könnte, ist den regenerativen Titan:Saphir Verstärker auf die Wellenlänge 940 nm zu optimieren, um anschließend über Frequenzverdreifung 313,3 nm zu erzeugen. Dies hätte den Vorteil, dass man damit den Farbstoff Naphthalin anregen könnte, ohne gleichzeitig (besonders bei kurzen Zeiten und tiefen Temperaturen) auch das Lösungsmittel selbst anzuregen.

Literaturverzeichnis

- [1] J. M. VANDERKOOI und J. W. BERGER. Excited triplet states used to study biological macromolecules at room temperature. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* **976** (1989), 1–27.
- [2] M. GONNELLI und G. B. STRAMBINI. Phosphorescence Lifetime of Tryptophan in Proteins. *Biochemistry* **34** (1995), 13847–13857.
- [3] M. VINCENT, A.-M. GILLES, I. M. LI DE LA SIERRA, P. BRIOZZO, O. BÂRZU und J. GALLAY. Nano-second Fluorescence Dynamic Stokes Shift of Tryptophan in a Protein Matrix. *The Journal of Physical Chemistry B* **104** (2000), 11286–11295.
- [4] H. BETTING, M. HÄCKEL, H.-J. HINZ und M. STOCKHAUSEN. Spectroscopic evidence for the preferential hydration of RNase A in glycerol–water mixtures: Dielectric relaxation studies. *Physical Chemistry Chemical Physics* **3** (2001), 1688–1692.
- [5] B. HALLE. Protein hydration dynamics in solution: a critical survey. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B: Biological Sciences* **359** (2004), 1207–1224.
- [6] G. J. MORRIS, M. GOODRICH, E. ACTON und F. FONSECA. The high viscosity encountered during freezing in glycerol solutions: Effects on cryopreservation. *Cryobiology* **52** (2006), 323–334.
- [7] K. SAHU, S. K. MONDAL, S. GHOSH, D. ROY und K. BHATTACHARYYA. Temperature dependence of solvation dynamics and anisotropy decay in a protein: ANS in bovine serum albumin. *The Journal of Chemical Physics* **124** (2006), 124909.
- [8] S. D'AURIA, M. STAIANO, A. VARRIALE, M. GONNELLI, A. MARABOTTI, M. ROSSI und G. B. STRAMBINI. The Tryptophan Phosphorescence of Porcine and Mutant Bovine Odorant-Binding Proteins: A Probe for the Local Protein Structure and Dynamics. *Journal of Proteome Research* **7** (2008), 1151–1158.
- [9] W. DOSTER. The dynamical transition of proteins, concepts and misconceptions. *European Biophysics Journal* **37** (2008), 591–602.
- [10] D. ZHONG, S. K. PAL und A. H. ZEWEIL. Biological water: A critique. *Chemical Physics Letters* **503** (2011), 1–11.
- [11] L. COMEZ, L. LUPI, A. MORRESI, M. PAOLANTONI, P. SASSI und D. FIORETTO. More Is Different: Experimental Results on the Effect of Biomolecules on the Dynamics of Hydration Water. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **4** (2013), 1188–1192.
- [12] D. LAAGE, T. ELSAESSER und J. T. HYNES. Water Dynamics in the Hydration Shells of Biomolecules. *Chemical Reviews* **117** (2017), 10694–10725.
- [13] S. KHODADADI und A. P. SOKOLOV. Atomistic details of protein dynamics and the role of hydration water. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects* **1861** (2017), 3546–3552.

- [14] F. PERSSON, P. SÖDERHJELM und B. HALLE. The geometry of protein hydration. *The Journal of Chemical Physics* **148** (2018), 215101.
- [15] N. CHÉRON, M. NAEPELS, E. PLUHAŘOVÁ und D. LAAGE. Protein Preferential Solvation in Water:Glycerol Mixtures. *The Journal of Physical Chemistry B* **124** (2020), 1424–1437.
- [16] M. ARNDT, R. STANNARIUS, H. GROOTHUES, E. HEMPEL und F. KREMER. Length Scale of Cooperativity in the Dynamic Glass Transition. *Physical Review Letters* **79** (1997), 2077.
- [17] C. ALBA-SIMIONESCO, G. DOSSEH, E. DUMONT, B. FRICK, B. GEIL, D. MORINEAU, V. TEBOUL und Y. XIA. Confinement of molecular liquids: Consequences on thermodynamic, static and dynamical properties of benzene and toluene. *The European Physical Journal E* **12** (2003), 19–28.
- [18] B. FRICK, C. ALBA-SIMIONESCO, G. DOSSEH, C. LE QUELLEC, A. MORENO, J. COLMENERO, A. SCHÖNHALS, R. ZORN, K. CHRISSOPOULOU, S. ANASTASIADIS und K. DALNOKI-VERESS. Inelastic neutron scattering for investigating the dynamics of confined glass-forming liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids* **351** (2005), 2657–2667.
- [19] G. MCKENNA. Confit III. Summary and perspectives on dynamics in confinement. *The European Physical Journal Special Topics* **141** (2007), 291–301.
- [20] W. WEN und R. RICHERT. Viscous nonpolar liquids in confinement studied by mechanical solvation. *The Journal of Chemical Physics* **131** (2009), 084710.
- [21] G. MCKENNA. Ten (or more) years of dynamics in confinement: Perspectives for 2010. *The European Physical Journal Special Topics* **189** (2010), 285–302.
- [22] T. SATO, A. CHIBA und R. NOZAKI. Composition-dependent dynamical structures of 1-propanol–water mixtures determined by dynamical dielectric properties. *The Journal of Chemical Physics* **113** (2000), 9748–9758.
- [23] Y. HAYASHI, A. PUZENKO und Y. FELDMAN. Slow and fast dynamics in glycerol–water mixtures. *Journal of Non-Crystalline Solids* **352** (2006), 4696–4703.
- [24] C. GAINARU, T. HECKSHER, N. B. OLSEN, R. BÖHMER und J. C. DYRE. Shear and dielectric responses of propylene carbonate, tripropylene glycol, and a mixture of two secondary amides. *The Journal of Chemical Physics* **137** (2012), 064508.
- [25] D. SAUER, B. SCHUSTER, M. ROSENSTIHL, S. SCHNEIDER, V. TALLUTO, T. WALTHER, T. BLOCHOWICZ, B. STÜHN und M. VOGEL. Dynamics of water-alcohol mixtures: Insights from nuclear magnetic resonance, broadband dielectric spectroscopy, and triplet solvation dynamics. *The Journal of Chemical Physics* **140** (2014), 114503.
- [26] M. H. JENSEN, C. GAINARU, C. ALBA-SIMIONESCO, T. HECKSHER und K. NISS. Slow rheological mode in glycerol and glycerol–water mixtures. *Physical Chemistry Chemical Physics* **20** (2018), 1716–1723.
- [27] J. H. GIBBS und E. A. DIMARZIO. Nature of the Glass Transition and the Glassy State. *The Journal of Chemical Physics* **28** (1958), 373–383.
- [28] P. G. DEBENEDETTI und F. H. STILLINGER. Supercooled liquids and the glass transition. *Nature* **410** (2001), 259–267.
- [29] E. DONTH. *The Glass Transition: Relaxation Dynamics in Liquids and Disordered Materials*. Springer 2001.

-
-
- [30] J. C. DYRE. Colloquium: The glass transition and elastic models of glass-forming liquids. *Reviews of Modern Physics* **78** (2006), 953.
- [31] A. CAVAGNA. Supercooled liquids for pedestrians. *Physics Reports* **476** (2009), 51–124.
- [32] P. G. WOLYNES und V. LUBCHENKO. *Structural glasses and supercooled liquids: theory, experiment, and applications*. John Wiley & Sons 2012.
- [33] F. QI, T. E. GORESY, R. BÖHMER, A. DÖSS, G. DIEZEMANN, G. HINZE, H. SILLESCU, T. BLOCHOWICZ, C. GAINARU, E. RÖSSLER und H. ZIMMERMANN. Nuclear magnetic resonance and dielectric spectroscopy of a simple supercooled liquid: 2-methyl tetrahydrofuran. *The Journal of Chemical Physics* **118** (2003), 7431.
- [34] T. BLOCHOWICZ, A. BRODIN und E. A. RÖSSLER. Evolution of the Dynamic Susceptibility in Supercooled Liquids and Glasses. *Fractals, Diffusion, and Relaxation in Disordered Complex Systems: Advances in Chemical Physics, Part A* **133** (2006), 127–256.
- [35] R. BÖHMER, C. GAINARU und R. RICHERT. Structure and dynamics of monohydroxy alcohols—Milestones towards their microscopic understanding, 100 years after Debye. *Physics Reports* **545** (2014), 125–195.
- [36] J. GABRIEL, F. PABST, A. HELBLING, T. BÖHMER und T. BLOCHOWICZ. Depolarized Dynamic Light Scattering and Dielectric Spectroscopy: Two Perspectives on Molecular Reorientation in Supercooled Liquids. In: *Advances in Dielectrics*. Springer International Publishing 2018, 203–245.
- [37] J. P. GABRIEL, P. ZOURCHANG, F. PABST, A. HELBLING, P. WEIGL, T. BÖHMER und T. BLOCHOWICZ. Intermolecular cross-correlations in the dielectric response of glycerol. *Physical Chemistry Chemical Physics* **22** (2020), 11644–11651.
- [38] R. RICHERT. Triplet state solvation dynamics: Basics and applications. *The Journal of Chemical Physics* **113** (2000), 8404.
- [39] R. RICHERT und M. YANG. Surface Induced Glass Transition in a Confined Molecular Liquid. *The Journal of Physical Chemistry B* **107** (2003), 895–898.
- [40] W. NOLTING. *Grundkurs Theoretische Physik 6: Statistische Physik*. Springer 2014.
- [41] D. TURNBULL. Under What Conditions can a Glass be Formed? *Contemporary Physics* **10** (1969), 473–488.
- [42] J. C. MAXWELL. IV. On the Dynamical Theory of Gases. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* (1867), 49–88.
- [43] S. HUNKLINGER. *Festkörperphysik*. De Gruyter 2018.
- [44] A. S. F. KREMER. *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Springer 2002.
- [45] M. D. EDIGER, C. A. ANGELL und S. R. NAGEL. Supercooled Liquids and Glasses. *The Journal of Physical Chemistry* **100** (1996), 13200–13212.
- [46] C. A. ANGELL, K. L. NGAI, G. B. MCKENNA, P. F. McMILLAN und S. W. MARTIN. Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids. *Journal of Applied Physics* **88** (2000), 3113–3157.
- [47] H. SILLESCU. Heterogeneity at the glass transition: a review. *Journal of Non-Crystalline Solids* **243** (1999), 81–108.

- [48] R. RICHERT. Heterogeneous solvent dynamics and time-resolved optical linewidths. *Journal of Non-Crystalline Solids* **307-310** (2002), 50–56.
- [49] S. G. BRUSH. Theories of Liquid Viscosity. *Chemical Reviews* **62** (1962), 513–548.
- [50] J. C. DYRE, T. CHRISTENSEN und N. B. OLSEN. Elastic models for the non-Arrhenius viscosity of glass-forming liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids* **352** (2006), 4635–4642.
- [51] J. C. DYRE, N. B. OLSEN und T. CHRISTENSEN. Local elastic expansion model for viscous-flow activation energies of glass-forming molecular liquids. *Physical Review B* **53** (1996), 2171.
- [52] J. C. DYRE. Source of non-Arrhenius average relaxation time in glass-forming liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids* **235** (1998), 142–149.
- [53] T. HECKSHER und J. C. DYRE. A review of experiments testing the shoving model. *Journal of Non-Crystalline Solids* **407** (2015), 14–22.
- [54] M. VOGEL und E. RÖSSLER. On the Nature of Slow β -Process in Simple Glass Formers: A ^2H NMR Study. *The Journal of Physical Chemistry B* **104** (2000), 4285–4287.
- [55] M. GOLDSTEIN. Viscous Liquids and the Glass Transition: A Potential Energy Barrier Picture. *The Journal of Chemical Physics* **51** (1969), 3728–3739.
- [56] G. P. JOHARI und M. GOLDSTEIN. Viscous Liquids and the Glass Transition. II. Secondary Relaxations in Glasses of Rigid Molecules. *The Journal of Chemical Physics* **53** (1970), 2372–2388.
- [57] G. P. JOHARI. Glass Transition and Secondary Relaxations in Molecular Liquids and Crystals. *Annals of the New York Academy of Sciences* **279** (1976), 117–140.
- [58] G. JOHARI. Localized molecular motions of β -relaxation and its energy landscape. *Journal of Non-Crystalline Solids* **307-310** (2002), 317–325.
- [59] I. AKIYAMA, M. OGAWA, K. TAKASE, T. TAKAMUKU, T. YAMAGUCHI und N. OHTORI. Liquid Structure of 1-Propanol by Molecular Dynamics Simulations and X-Ray Scattering. *Journal of Solution Chemistry* **33** (2004), 797–809.
- [60] R. PALOMAR und G. SESÉ. The Role of Hydrogen Bonding in Supercooled Methanol. *The Journal of Physical Chemistry B* **109** (2005), 499–507.
- [61] J. LEHTOLA, M. HAKALA und K. HÄMÄLÄINEN. Structure of Liquid Linear Alcohols. *The Journal of Physical Chemistry B* **114** (2010), 6426–6436.
- [62] C. GAINARU, R. MEIER, S. SCHILDMANN, C. LEDERLE, W. HILLER, E. A. RÖSSLER und R. BÖHMER. Nuclear-Magnetic-Resonance Measurements Reveal the Origin of the Debye Process in Monohydroxy Alcohols. *Physical Review Letters* **105** (2010), 258303.
- [63] P. SILLRÉN, J. BIELECKI, J. MATTSSON, L. BÖRJESSON und A. MATIC. A statistical model of hydrogen bond networks in liquid alcohols. *The Journal of Chemical Physics* **136** (2012), 094514.
- [64] S. BAUER, K. BURLAFINGER, C. GAINARU, P. LUNKENHEIMER, W. HILLER, A. LOIDL und R. BÖHMER. Debye relaxation and 250 K anomaly in glass forming monohydroxy alcohols. *The Journal of Chemical Physics* **138** (2013), 094505.
- [65] C. GAINARU, R. FIGULI, T. HECKSHER, B. JAKOBSEN, J. C. DYRE, M. WILHELM und R. BÖHMER. Shear-Modulus Investigations of Monohydroxy Alcohols: Evidence for a Short-Chain-Polymer Rheological Response. *Physical Review Letters* **112** (2014), 098301.

-
- [66] P. SILLRÉN, A. MATIC, M. KARLSSON, M. KOZA, M. MACCARINI, P. FOUQUET, M. GÖTZ, T. BAUER, R. GULICH, P. LUNKENHEIMER, A. LOIDL, J. MATTSSON, C. GAINARU, E. VYNOKUR, S. SCHILDMANN, S. BAUER und R. BÖHMER. Liquid 1-propanol studied by neutron scattering, near-infrared, and dielectric spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics* **140** (2014), 124501.
- [67] P. WIETH und M. VOGEL. Dynamical and structural properties of monohydroxy alcohols exhibiting a Debye process. *The Journal of Chemical Physics* **140** (2014), 144507.
- [68] S. BAUER, K. MOCH, P. MÜNZNER, S. SCHILDMANN, C. GAINARU und R. BÖHMER. Mixed Debye-type liquids studied by dielectric, shear mechanical, nuclear magnetic resonance, and near-infrared spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids* **407** (2015), 384–391.
- [69] M. WIKAREK, S. PAWLUS, S. N. TRIPATHY, A. SZULC und M. PALUCH. How Different Molecular Architectures Influence the Dynamics of H-Bonded Structures in Glass-Forming Monohydroxy Alcohols. *The Journal of Physical Chemistry B* **120** (2016), 5744–5752.
- [70] O. O. MESELE, A. A. VARTIA, D. LAAGE und W. H. THOMPSON. Reorientation of Isomeric Butanols: The Multiple Effects of Steric Bulk Arrangement on Hydrogen-Bond Dynamics. *The Journal of Physical Chemistry B* **120** (2016), 1546–1559.
- [71] Y. Z. CHUA, A. R. YOUNG-GONZALES, R. RICHERT, M. D. EDIGER und C. SCHICK. Dynamics of supercooled liquid and plastic crystalline ethanol: Dielectric relaxation and AC nanocalorimetry distinguish structural α - and Debye relaxation processes. *The Journal of Chemical Physics* **147** (2017), 014502.
- [72] C. E. BERTRAND, J. L. SELF, J. R. D. COPLEY und A. FARAONE. Nanoscopic length scale dependence of hydrogen bonded molecular associates' dynamics in methanol. *The Journal of Chemical Physics* **146** (2017), 194501.
- [73] J. GABRIEL, F. PABST, A. HELBLING, T. BÖHMER und T. BLOCHOWICZ. Nature of the Debye-Process in Monohydroxy Alcohols: 5-Methyl-2-Hexanol Investigated by Depolarized Light Scattering and Dielectric Spectroscopy. *Physical Review Letters* **121** (2018), 035501.
- [74] F. PABST, A. HELBLING, J. GABRIEL, P. WEIGL und T. BLOCHOWICZ. Dipole-dipole correlations and the Debye process in the dielectric response of nonassociating glass forming liquids. *Physical Review E* **102** (2020), 010606.
- [75] F. PABST, J. P. GABRIEL, T. BÖHMER, P. WEIGL, A. HELBLING, T. RICHTER, P. ZOURCHANG, T. WALTHER und T. BLOCHOWICZ. Generic Structural Relaxation in Supercooled Liquids. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **12** (2021), 3685–3690.
- [76] R. RICHERT und H. WAGNER. The dielectric modulus: relaxation versus retardation. *Solid State Ionics* **105** (1998), 167–173.
- [77] H. WAGNER und R. RICHERT. Measurement and analysis of time-domain electric field relaxation: The vitreous ionic conductor $0.4\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--}0.6\text{KNO}_3$. *Journal of Applied Physics* **85** (1999), 1750–1755.
- [78] A. RIVERA, T. BLOCHOWICZ, C. GAINARU und E. A. RÖSSLER. Spectral response from modulus time domain data of disordered materials. *Journal of Applied Physics* **96** (2004), 5607–5612.
- [79] C. J. F. BÖTTCHER und P. BORDEWIJK. *Theory of Electric Polarization II: Dielectrics in time-dependent fields*. Elsevier 1978.

- [80] J. G. KIRKWOOD. The Dielectric Polarization of Polar Liquids. *The Journal of Chemical Physics* **7** (1939), 911–919.
- [81] H. FRÖHLICH. *Theory of Dielectrics: Dielectric Constant and Dielectric Loss*. Clarendon Press 1958.
- [82] H. B. CALLEN und T. A. WELTON. Irreversibility and Generalized Noise. *Physical Review* **83** (1951), 34–40.
- [83] R. KUBO. Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems. *Journal of the Physical Society of Japan* **12** (1957), 570–586.
- [84] D. KIVELSON und H. FRIEDMAN. Longitudinal Dielectric Relaxation. *The Journal of Physical Chemistry* **93** (1989), 7026–7031.
- [85] R. RICHERT und H. WAGNER. Polarization Response of a Dielectric Continuum to a Motion of Charge. *The Journal of Physical Chemistry* **99** (1995), 10948–10951.
- [86] R. KOHLRAUSCH. Theorie des elektrischen Rückstandes in der Leidener Flasche. *Annalen der Physik und Chemie* **167** (1854), 179–214.
- [87] G. WILLIAMS und D. C. WATTS. Non-Symmetrical Dielectric Relaxation Behaviour Arising from a Simple Empirical Decay Function. *Transactions of the Faraday Society* **66** (1970), 80.
- [88] C. P. LINDSEY und G. D. PATTERSON. Detailed comparison of the Williams-Watts and Cole-Davidson functions. *The Journal of Chemical Physics* **73** (1980), 3348–3357.
- [89] B. J. BERNE und R. PECORA. *Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics*. Dover Publications 2000.
- [90] J. P. GABRIEL. Depolarisierte dynamische Lichtstreuung an Monohydroxy-Alkoholen. Dissertation. TU Darmstadt, 2018.
- [91] F. PABST, J. GABRIEL, P. WEIGL und T. BLOCHOWICZ. Molecular dynamics of supercooled ionic liquids studied by light scattering and dielectric spectroscopy. *Chemical Physics* **494** (2017), 103–110.
- [92] J. GABRIEL, F. PABST und T. BLOCHOWICZ. Debye-Process and β -Relaxation in 1-Propanol Probed by Dielectric Spectroscopy and Depolarized Dynamic Light Scattering. *The Journal of Physical Chemistry B* **121** (2017), 8847–8853.
- [93] T. BÖHMER, J. P. GABRIEL, T. RICHTER, F. PABST und T. BLOCHOWICZ. Influence of Molecular Architecture on the Dynamics of H-Bonded Supramolecular Structures in Phenyl-Propanols. *The Journal of Physical Chemistry B* **123** (2019), 10959–10966.
- [94] G. DIEZEMANN, H. SILLESCU, G. HINZE und R. BÖHMER. Rotational correlation functions and apparently enhanced translational diffusion in a free-energy landscape model for the α relaxation in glass-forming liquids. *Physical Review E* **57** (1998), 4398–4410.
- [95] T. CHRISTENSEN und N. B. OLSEN. A rheometer for the measurement of a high shear modulus covering more than seven decades of frequency below 50 kHz. *Review of Scientific Instruments* **66** (1995), 5019–5031.

-
-
- [96] B. IGARASHI, T. CHRISTENSEN, E. H. LARSEN, N. B. OLSEN, I. H. PEDERSEN, T. RASMUSSEN und J. C. DYRE. A cryostat and temperature control system optimized for measuring relaxations of glass-forming liquids. *Review of Scientific Instruments* **79** (2008), 045105.
- [97] B. IGARASHI, T. CHRISTENSEN, E. H. LARSEN, N. B. OLSEN, I. H. PEDERSEN, T. RASMUSSEN und J. C. DYRE. An impedance-measurement setup optimized for measuring relaxations of glass-forming liquids. *Review of Scientific Instruments* **79** (2008), 045106.
- [98] T. HECKSHER, N. B. OLSEN, K. A. NELSON, J. C. DYRE und T. CHRISTENSEN. Mechanical spectra of glass-forming liquids. I. Low-frequency bulk and shear moduli of DC704 and 5-PPE measured by piezoceramic transducers. *The Journal of Chemical Physics* **138** (2013), 12A543.
- [99] M. MARONCELLI und G. R. FLEMING. Picosecond solvation dynamics of coumarin 153: The importance of molecular aspects of solvation. *The Journal of Chemical Physics* **86** (1987), 6221–6239.
- [100] M. MARONCELLI, J. MACINNES und G. R. FLEMING. Polar Solvent Dynamics and Electron-Transfer Reactions. *Science* **243** (1989), 1674–1681.
- [101] M. HORNG, J. GARDECKI, A. PAPAZYAN und M. MARONCELLI. Subpicosecond Measurements of Polar Solvation Dynamics: Coumarin 153 Revisited. *The Journal of Physical Chemistry* **99** (1995), 17311–17337.
- [102] V. TALLUTO. Triplett-Solvatationsdynamik als Methode zur Untersuchung der molekularen Dynamik von Flüssigkeiten unter räumlicher Einschränkung. Dissertation. TU Darmstadt, 2016.
- [103] T. TAKEMURA, H. BABA und Y. SHINDO. Eximer Phosphorescence of Naphthalene in Fluid Solution. *Chemistry Letters* **3** (1974), 1091–1096.
- [104] K. YAMAMOTO, T. TAKEMURA und H. BABA. Fluorescence and Dual Phosphorescence Spectra of Quinoxaline in Fluid Solution. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **51** (1978), 729–732.
- [105] M. YANG und R. RICHERT. Solvation dynamics and probe rotation in glass-forming liquids. *Chemical Physics* **284** (2002), 103–114.
- [106] L.-M. WANG und R. RICHERT. Exponential probe rotation in glass-forming liquids. *The Journal of Chemical Physics* **120** (2004), 11082–11089.
- [107] C. REICHARDT und T. WELTON. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. Wiley-VCH 2010.
- [108] J. T. EDWARD. Molecular Volumes and the Stokes-Einstein Equation. *Journal of Chemical Education* **47** (1970), 261.
- [109] R. RICHERT und A. WAGENER. Dipolar Solvation as a Signature of Dielectric Responses in Supercooled Liquids. *The Journal of Physical Chemistry* **95** (1991), 10115–10123.
- [110] R. RICHERT. Solvation energy of ions and dipoles in a finite number of solvent shells. *Journal of Physics: Condensed Matter* **8** (1996), 6185–6190.
- [111] M. BERG. Viscoelastic Continuum Model of Nonpolar Solvation. 1. Implications for Multiple Time Scales in Liquid Dynamics. *The Journal of Physical Chemistry A* **102** (1998), 17–30.
- [112] P. WEIGL, T. HECKSHER, J. DYRE, T. WALTHER und T. BLOCHOWICZ. Identity of the local and macroscopic dynamic elastic responses in supercooled 1-propanol. Im Begutachtungsprozess bei *The Journal of Physical Chemistry B* (Stand: Mai 2021).

- [113] R. F. LORING. Statistical Mechanical Calculation of Inhomogeneously Broadened Absorption Line Shapes in Solution. *The Journal of Physical Chemistry* **94** (1990), 513–515.
- [114] R. RICHERT und A. WAGENER. Spectroscopic Line Shapes in Polar Supercooled Liquids. *The Journal of Physical Chemistry* **97** (1993), 3146–3150.
- [115] R. RICHERT. Theory of time dependent optical linewidths in supercooled liquids. *The Journal of Chemical Physics* **114** (2001), 7471–7476.
- [116] W. DEMTRÖDER. *Experimentalphysik 2: Elektrizität und Optik*. Springer 2009.
- [117] S. E. BRASLAVSKY. Glossary of terms used in photochemistry, 3rd edition (IUPAC Recommendations 2006). *Pure and Applied Chemistry* **79** (2007), 293–465.
- [118] R. RICHERT. Solvation dynamics in supercooled liquids: the quinoxaline triplet state in 2-MTHF at the glass transition. *Chemical Physics Letters* **171** (1990), 222–228.
- [119] P. WEIGL, V. TALLUTO, T. WALTHER und T. BLOCHOWICZ. Triplet Solvation Dynamics of Hydrogen Bonding Liquids in Confinement. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **232** (2018), 1017–1039.
- [120] M. MARONCELLI und G. R. FLEMING. Computer simulation of the dynamics of aqueous solvation. *The Journal of Chemical Physics* **89** (1988), 5044–5069.
- [121] S. G. HADLEY. Direct Determination of Singlet \rightarrow Triplet Intersystem Crossing Quantum Yield. II. Quinoline, Isoquinoline, and Quinoxaline. *The Journal of Physical Chemistry* **76** (1971), 2083–2086.
- [122] M. Z. ZGIERSKI. Quantum-chemical study of the vibronic structure of the phosphorescence and $T_1 \rightarrow T_n$ absorption spectra of naphthalene. *The Journal of Chemical Physics* **107** (1997), 7685–7689.
- [123] S. KUDOH, M. TAKAYANAGI und M. NAKATA. Matrix-isolation infrared spectra and ab initio calculations of naphthalene in the T_1 state. *Journal of Molecular Structure* **475** (1999), 253–260.
- [124] H. WENDT und R. RICHERT. Purely Mechanical Solvation Dynamics in Supercooled Liquids: The $S_0 \leftarrow T_1$ (0-0) Transition of Naphthalene. *The Journal of Physical Chemistry A* **102** (1998), 5775–5781.
- [125] A. WAGENER und R. RICHERT. Solvation dynamics versus inhomogeneity of decay rates as the origin of spectral shifts in supercooled liquids. *Chemical Physics Letters* **176** (1991), 329–334.
- [126] R. RICHERT, F. STICKEL, R. FEE und M. MARONCELLI. Solvation dynamics and the dielectric response in a glass-forming solvent: from picoseconds to seconds. *Chemical Physics Letters* **229** (1994), 302–308.
- [127] M. MARONCELLI und G. R. FLEMING. Comparison of time-resolved fluorescence Stokes shift measurements to a molecular theory of solvation dynamics. *The Journal of Chemical Physics* **89** (1988), 875–881.
- [128] R. RICHERT. Molecular probing of dielectric relaxation in the glass-transition region. *Chemical Physics Letters* **199** (1992), 355–359.
- [129] L. ONSAGER. Electric Moments of Molecules in Liquids. *Journal of the American Chemical Society* **58** (1936), 1486–1493.
- [130] M. S. WERTHEIM. Exact Solution of the Mean Spherical Model for Fluids of Hard Spheres with Permanent Electric Dipole Moments. *The Journal of Chemical Physics* **55** (1971), 4291–4298.

-
-
- [131] P. G. WOLYNES. Linearized microscopic theories of nonequilibrium solvation. *The Journal of Chemical Physics* **86** (1987), 5133–5136.
- [132] I. RIPS, J. KLAFTER und J. JORTNER. Solvation dynamics in polar liquids. *The Journal of Chemical Physics* **89** (1988), 4288–4299.
- [133] A. L. NICHOLS III und D. F. CALEF. Polar solvent relaxation: The mean spherical approximation approach. *The Journal of Chemical Physics* **89** (1988), 3783–3788.
- [134] N. AGMON. Dynamic Stokes Shift in Coumarin: Is It Only Relaxation? *Journal of Physical Chemistry* **94** (1990), 2959–2963.
- [135] H. WAGNER und R. RICHERT. Spatial uniformity of the β -relaxation in D-sorbitol. *Journal of Non-Crystalline Solids* **242** (1998), 19–24.
- [136] R. RICHERT. Heterogeneous dynamics in liquids: fluctuations in space and time. *Journal of Physics: Condensed Matter* **14** (2002), R703.
- [137] R. RICHERT. Evidence for Dynamic Heterogeneity near T_g from the Time-Resolved Inhomogeneous Broadening of Optical Line Shapes. *The Journal of Physical Chemistry B* **101** (1997), 6323–6326.
- [138] M. MARONCELLI. The Dynamics of Solvation in Polar Liquids. *Journal of Molecular Liquids* **57** (1993), 1–37.
- [139] N. ITO und R. RICHERT. Solvation Dynamics and Electric Field Relaxation in an Imidazolium-PF₆ Ionic Liquid: from Room Temperature to the Glass Transition. *The Journal of Physical Chemistry B* **111** (2007), 5016–5022.
- [140] L. ONSAGER. Comment on: Effects of phase density on ionization processes and electron localization in fluids. *Canadian Journal of Chemistry* **55** (1977), 1801–1819.
- [141] A. PAPAZYAN und M. MARONCELLI. On the validity of the “inverted snowball” picture of solvation dynamics. *The Journal of Chemical Physics* **98** (1993), 6431–6436.
- [142] J. T. FOURKAS und M. BERG. Temperature-dependent ultrafast solvation dynamics in a completely nonpolar system. *The Journal of Chemical Physics* **98** (1993), 7773–7785.
- [143] J. T. FOURKAS, A. BENIGNO und M. BERG. Time-resolved nonpolar solvation dynamics in supercooled and low viscosity *n*-butylbenzene. *The Journal of Chemical Physics* **99** (1993), 8552–8558.
- [144] M. BERG. Comparison of a viscoelastic theory of solvation dynamics to time-resolved experiments in a nonpolar solution. *Chemical Physics Letters* **228** (1994), 317–322.
- [145] J. MA, D. V. BOUT und M. BERG. Transient hole burning of *s*-tetrazine in propylene carbonate: A comparison of mechanical and dielectric theories of solvation. *The Journal of Chemical Physics* **103** (1995), 9146–9160.
- [146] C. STRECK, Y. B. MEL’NICHENKO und R. RICHERT. Dynamics of solvation in supercooled liquids confined to the pores of sol-gel glasses. *Physical Review B* **53** (1996), 5341.
- [147] R. RICHERT. Geometrical confinement and cooperativity in supercooled liquids studied by solvation dynamics. *Physical Review B* **54** (1996), 15762.
- [148] H. WENDT und R. RICHERT. Cooperativity and heterogeneity of the dynamics in nano-confined liquids. *Journal of Physics: Condensed Matter* **11** (1999), A199.

- [149] M. LANNERT, A. MÜLLER, E. GOUIRAND, V. TALLUTO, M. ROSENSTIHL, T. WALTHER, B. STÜHN, T. BLOCHOWICZ und M. VOGEL. Glycerol in micellar confinement with tunable rigidity. *The Journal of Chemical Physics* **145** (2016), 234511.
- [150] F. HE und R. RICHERT. Solvation dynamics in viscous polymer solution: Propylene carbonate confined by poly(methylmethacrylate). *Physical Review B* **74** (2006), 014201.
- [151] N. ITO, W. HUANG und R. RICHERT. Dynamics of a Supercooled Ionic Liquid Studied by Optical and Dielectric Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B* **110** (2006), 4371–4377.
- [152] W. HUANG und R. RICHERT. Reverse dynamic calorimetry of a viscous ionic liquid. *The Journal of Chemical Physics* **131** (2009), 184501.
- [153] D. S. SILVESTER und R. G. COMPTON. Electrochemistry in Room Temperature Ionic Liquids: A Review and Some Possible Applications. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **220** (2006), 1247–1274.
- [154] S. APARICIO, M. ATILHAN und F. KARADAS. Thermophysical Properties of Pure Ionic Liquids: Review of Present Situation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **49** (2010), 9580–9595.
- [155] C. A. ANGELL, Y. ANSARI und Z. ZHAO. Ionic Liquids: Past, present and future. *Faraday Discussions* **154** (2012), 9–27.
- [156] K. GHANDI. A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications. *Green and Sustainable Chemistry* **2014** (2014).
- [157] F. PABST, J. GABRIEL und T. BLOCHOWICZ. Mesoscale Aggregates and Dynamic Asymmetry in Ionic Liquids: Evidence from Depolarized Dynamic Light Scattering. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **10** (2019), 2130–2134.
- [158] V. TALLUTO, T. BLOCHOWICZ und T. WALTHER. A nanosecond regenerative Ti:Sapphire amplifier for the simultaneous generation of 940 nm and of 320 nm pulses. *Applied Physics B* **122** (2016), 132.
- [159] D. KOESTEL. Relaxationsmessungen an Monohydroxyalkoholen mittels Triplett-Solvatations-Dynamik. Master-Thesis. TU Darmstadt, 2018.
- [160] B. JAKOBSEN, K. NISS und N. B. OLSEN. Dielectric and shear mechanical alpha and beta relaxations in seven glass-forming liquids. *The Journal of Chemical Physics* **123** (2005), 234511.
- [161] B. JAKOBSEN, C. MAGGI, T. CHRISTENSEN und J. C. DYRE. Investigation of the shear-mechanical and dielectric relaxation processes in two monoalcohols close to the glass transition. *The Journal of Chemical Physics* **129** (2008), 184502.
- [162] L.-M. WANG, C. A. ANGELL und R. RICHERT. Fragility and thermodynamics in nonpolymeric glass-forming liquids. *The Journal of Chemical Physics* **125** (2006), 074505.
- [163] M. MIZUKAMI, H. FUJIMORI und M. OGUNI. Glass Transitions and the Responsible Molecular Motions in 2-Methyltetrahydrofuran. *Progress of Theoretical Physics Supplement* **126** (1997), 79–82.
- [164] H. WENDT und R. RICHERT. Heterogeneous relaxation patterns in supercooled liquids studied by solvation dynamics. *Physical Review E* **61** (2000), 1722.
- [165] S. C. TSAI und G. W. ROBINSON. Phosphorescence and the True Lifetime of Triplet States in Fluid Solutions. *The Journal of Chemical Physics* **49** (1968), 3184–3191.

-
-
- [166] I. H. LEUBNER und J. E. HODGKINS. Temperature Dependence of the Phosphorescence Lifetime of Benzene and *n*-Alkylbenzenes between 4.2 and 100°K. *The Journal of Physical Chemistry* **73** (1969), 2545–2550.
- [167] I. H. LEUBNER. Temperature Dependence of the Phosphorescent Lifetime of Benzene, Alkylbenzenes, and Alkyl Phenyl Ethers between 4.2 and 100°K. *The Journal of Physical Chemistry* **74** (1970), 77–82.
- [168] N. G. KILMER und J. D. SPANGLER. Temperature Effects on the Phosphorescence of Benzene and Toluene. *The Journal of Chemical Physics* **54** (1971), 604–612.
- [169] W. E. GRAVES, R. H. HOFELDT und S. P. MCGLYNN. Temperature Dependence of Phosphorescence Characteristics of Aromatic Hydrocarbons in Poly(methylmethacrylate). *The Journal of Chemical Physics* **56** (1972), 1309–1314.
- [170] S. H. LIN. Effect of Temperature on Radiationless Transitions. *The Journal of Chemical Physics* **56** (1972), 2648–2653.
- [171] G. B. STRAMBINI und M. GONNELLI. The Indole Nucleus Triplet-State Lifetime and Its Dependence on Solvent Microviscosity. *Chemical Physics Letters* **115** (1985), 196–200.
- [172] W. DEMTRÖDER. *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer 2010.
- [173] T. STEINER. The Hydrogen Bond in the Solid State. *Angewandte Chemie International Edition* **41** (2002), 48–76.
- [174] P. DEBYE. *Polar Molecules*. The Chemical Catalog Company. 1929.
- [175] S. TAKAHARA, O. YAMAMURO und H. SUGA. Heat capacities and glass transitions of 1-propanol and 3-methylpentane under pressure. New evidence for the entropy theory. *Journal of Non-Crystalline Solids* **171** (1994), 259–270.
- [176] G. WILLIAMS und D. C. WATTS. Molecular Motion in The Glassy State. The Effect of Temperature and Pressure on the Dielectric β Relaxation of Polyvinyl Chloride. *Transactions of the Faraday Society* **67** (1971).
- [177] A. KUDLIK, S. BENKHOF, T. BLOCHOWICZ, C. TSCHIRWITZ und E. RÖSSLER. The dielectric response of simple organic glass formers. *Journal of Molecular Structure* **479** (1999), 201–218.
- [178] T. BLOCHOWICZ, C. TSCHIRWITZ, S. BENKHOF und E. A. RÖSSLER. Susceptibility functions for slow relaxation processes in supercooled liquids and the search for universal relaxation patterns. *The Journal of Chemical Physics* **118** (2003), 7544.
- [179] T. HECKSHER, N. B. OLSEN und J. C. DYRE. Model for the alpha and beta shear-mechanical properties of supercooled liquids and its comparison to squalane data. *The Journal of Chemical Physics* **146** (2017), 154504.
- [180] L. N. G. FILON. III.—On a Quadrature Formula for Trigonometric Integrals. *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh* **49** (1930), 38–47.
- [181] T. BLOCHOWICZ. *Broadband Dielectric Spectroscopy in Neat and Binary Molecular Glass Formers*. Dissertation. Universität Bayreuth, 2003.
- [182] J. G. BERRYMAN. Long-wavelength propagation in composite elastic media II. Ellipsoidal inclusions. *The Journal of the Acoustical Society of America* **68** (1980), 1820–1831.

- [183] M. B. ISICHENKO. Percolation, statistical topography, and transport in random media. *Reviews of Modern Physics* **64** (1992), 961.
- [184] W. SCHIRMACHER, G. RUOCCO und V. MAZZONE. Heterogeneous Viscoelasticity: A Combined Theory of Dynamic and Elastic Heterogeneity. *Physical Review Letters* **115** (2015), 015901.
- [185] B. SHANG, J. ROTTLE, P. GUAN und J.-L. BARRAT. Local versus Global Stretched Mechanical Response in a Supercooled Liquid near the Glass Transition. *Physical Review Letters* **122** (2019), 105501.
- [186] P.-M. DÉJARDIN, S. V. TITOV und Y. CORNATON. Linear complex susceptibility of long-range interacting dipoles with thermal agitation and weak external ac fields. *Physical Review B* **99** (2019), 024304.
- [187] T. BLOCHOWICZ, S. LUSCEAC, P. GUTFREUND, S. SCHRAMM und B. STUHN. Two Glass Transitions and Secondary Relaxations of Methyltetrahydrofuran in a Binary Mixture. *The Journal of Physical Chemistry B* **115** (2011), 1623–1637.
- [188] B. RIECHERS, A. GUISEPPI-ELIE, M. EDIGER und R. RICHERT. Ultrastable and polyamorphic states of vapor-deposited 2-methyltetrahydrofuran. *The Journal of Chemical Physics* **150** (2019), 214502.
- [189] J. P. GABRIEL, B. RIECHERS, E. THOMS, A. GUISEPPI-ELIE, M. D. EDIGER und R. RICHERT. Polyamorphism in vapor-deposited 2-methyltetrahydrofuran: A broadband dielectric relaxation study. *The Journal of Chemical Physics* **154** (2021), 024502.
- [190] L. LARINI, A. OTTOCHIAN, C. DE MICHELE und D. LEPORINI. Universal scaling between structural relaxation and vibrational dynamics in glass-forming liquids and polymers. *Nature Physics* **4** (2008), 42–45.
- [191] T. SATO, T. TSUNEDA und K. HIRAO. A density-functional study on π -aromatic interaction: Benzene dimer and naphthalene dimer. *The Journal of Chemical Physics* **123** (2005), 104307.
- [192] G. P. JOHARI und W. DANNHAUSER. Dielectric properties of isomeric phenyl propanols. *Physics and Chemistry of Liquids* **3** (1972), 1–11.
- [193] K. YOSHIDA und T. YAMAGUCHI. Low-frequency Raman Spectroscopy of Aqueous Solutions of Aliphatic Alcohols. *Zeitschrift für Naturforschung A* **56** (2001), 529–536.
- [194] A. B. RONEY, B. SPACE, E. W. CASTNER, R. L. NAPOLEON und P. B. MOORE. A Molecular Dynamics Study of Aggregation Phenomena in Aqueous *n*-Propanol. *The Journal of Physical Chemistry B* **108** (2004), 7389–7401.
- [195] L.-J. ZHAO und H.-S. XIAO. Aqueous solutions of lower alcohols investigated by pyrene fluorescence spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **88** (2012), 111–115.
- [196] K. TAKAIZUMI. Liquid–Solid Phase Diagrams of ProOH–Water and BuOH–Water Systems from Differential Scanning Calorimetry. *Journal of Solution Chemistry* **29** (2000), 377–388.
- [197] W. C. GALLEY und R. M. PURKEY. Role of Heterogeneity of the Solvation Site in Electronic Spectra in Solution. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **67** (1970), 1116–1121.
- [198] R. KLEIN, I. TATISCHEFF, M. BAZIN und R. SANTUS. Photophysics of Indole. Comparative Study of Quenching, Solvent, and Temperature Effects by Laser Flash Photolysis and Fluorescence. *The Journal of Physical Chemistry* **85** (1981), 670–677.

-
-
- [199] D. CREED. The Photophysics and Photochemistry of the Near-UV Absorbing Amino Acids-I. Tryptophan and Its Simple Derivatives. *Photochemistry and Photobiology* **39** (1984), 537–562.
- [200] G. B. STRAMBINI, B. A. KERWIN, B. D. MASON und M. GONNELLI. The Triplet-state Lifetime of Indole Derivatives in Aqueous Solution. *Photochemistry and Photobiology* **80** (2004), 462–470.
- [201] L. S. SLATER und P. R. CALLIS. Molecular Orbital Theory of the 1L_a and 1L_b States of Indole. 2. An ab Initio Study. *The Journal of Physical Chemistry* **99** (1995), 8572–8581.
- [202] D. K. HAHN und P. R. CALLIS. Lowest Triplet State of Indole: An ab Initio Study. *The Journal of Physical Chemistry A* **101** (1997), 2686–2691.
- [203] G. B. STRAMBINI und M. GONNELLI. Tryptophan Phosphorescence in Fluid Solution. *Journal of the American Chemical Society* **117** (1995), 7646–7651.
- [204] E. H. STRICKLAND, J. HORWITZ und C. BILLUPS. Near-Ultraviolet Absorption Bands of Tryptophan. Studies Using Indole and 3-Methylindole as Models. *Biochemistry* **9** (1970), 4914–4921.
- [205] M. SHADIDI und M. SIOUD. Identification of novel carrier peptides for the specific delivery of therapeutics into cancer cells. *The FASEB Journal* **17** (2003), 256–258.
- [206] S. FREED und W. SALMRE. Phosphorescence Spectra and Analyses of Some Indole Derivatives. *Science* **128** (1958), 1341–1342.
- [207] Y. E. RYABOV, Y. HAYASHI, A. GUTINA und Y. FELDMAN. Features of supercooled glycerol dynamics. *Physical Review B* **67** (2003), 132202.
- [208] S. A. CLOUGH, Y. BEERS, G. P. KLEIN und L. S. ROTHMAN. Dipole moment of water from Stark measurements of H_2O , HDO , and D_2O . *The Journal of Chemical Physics* **59** (1973), 2254–2259.
- [209] R. CHELLI, P. PROCACCI, G. CARDINI und S. CALIFANO. Glycerol condensed phases Part II. A molecular dynamics study of the conformational structure and hydrogen bonding. *Physical Chemistry Chemical Physics* **1** (1999), 879–885.
- [210] C. S. CALLAM, S. J. SINGER, T. L. LOWARY und C. M. HADAD. Computational Analysis of the Potential Energy Surfaces of Glycerol in the Gas and Aqueous Phases: Effects of Level of Theory, Basis Set, and Solvation on Strongly Intramolecularly Hydrogen-Bonded Systems. *Journal of the American Chemical Society* **123** (2001), 11743–11754.
- [211] A. HERDT. Bestimmung der Dynamik von Dimethylsulfoxid-Wasser-Mischungen im Bereich des Glasüberganges mittels Triplett-Solvations-Dynamik und Dielektrischer Spektroskopie. Bachelor-Thesis. TU Darmstadt, 2014.
- [212] W. LU, J. KIM, W. QIU und D. ZHONG. Femtosecond studies of tryptophan solvation: correlation function and water dynamics at lipid surfaces. *Chemical Physics Letters* **388** (2004), 120–126.
- [213] W. QIU, L. ZHANG, Y.-T. KAO, W. LU, T. LI, J. KIM, G. M. SOLLENBERGER, L. WANG und D. ZHONG. Ultrafast Hydration Dynamics in Melittin Folding and Aggregation: Helix Formation and Tetramer Self-Assembly. *The Journal of Physical Chemistry B* **109** (2005), 16901–16910.
- [214] L. ZHANG, Y.-T. KAO, W. QIU, L. WANG und D. ZHONG. Femtosecond Studies of Tryptophan Fluorescence Dynamics in Proteins: Local Solvation and Electronic Quenching. *The Journal of Physical Chemistry B* **110** (2006), 18097–18103.

- [215] W. QIU, T. LI, L. ZHANG, Y. YANG, Y.-T. KAO, L. WANG und D. ZHONG. Ultrafast quenching of tryptophan fluorescence in proteins: Interresidue and intrahelical electron transfer. *Chemical Physics* **350** (2008), 154–164.

Publikationen

Publikationen in internationalen, begutachteten Fachzeitschriften

- F. PABST, J. GABRIEL, P. WEIGL und T. BLOCHOWICZ, Molecular dynamics of supercooled ionic liquids studied by light scattering and dielectric spectroscopy. *Chemical Physics* **494** (2017), 103–110.
- P. WEIGL, V. TALLUTO, T. WALTHER und THOMAS BLOCHOWICZ, Triplet Solvation Dynamics of Hydrogen Bonding Liquids in Confinement. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **232** (2018), 1017–1039.
- P. WEIGL, D. KOESTEL, F. PABST, J. P. GABRIEL, T. WALTHER und T. BLOCHOWICZ, Local dielectric response in 1-propanol: α -relaxation versus relaxation of mesoscale structures. *Physical Chemistry Chemical Physics* **21** (2019), 24778–24786.
- J. P. GABRIEL, P. ZOURCHANG, F. PABST, A. HELBLING, P. WEIGL, T. BÖHMER und T. BLOCHOWICZ, Intermolecular cross-correlations in the dielectric response of glycerol. *Physical Chemistry Chemical Physics* **22** (2020), 11644–11651.
- F. PABST, A. HELBLING, J. GABRIEL, P. WEIGL und T. BLOCHOWICZ, Dipole-dipole correlations and the Debye process in the dielectric response of nonassociating glass forming liquids. *Physical Review E* **102** (2020), 010606(R).
- P. WEIGL, D. SCHADT, S. WEISSHEIT, C. M. THIELE, T. WALTHER und T. BLOCHOWICZ, Triplet state solvation dynamics: extending the accessible timescale by using indole as local probe. *Physical Chemistry Chemical Physics* **23** (2021), 683–693.
- FLORIAN PABST, JAN PHILIPP GABRIEL, TILL BÖHMER, PETER WEIGL, ANDREAS HELBLING, TIMO RICHTER, PARVANEH ZOURCHANG, THOMAS WALTHER, und THOMAS BLOCHOWICZ, Generic Structural Relaxation in Supercooled Liquids. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. **12** (2021), 3685–3690.

Derzeit in Arbeit befindliche Publikationen

- P. WEIGL, T. HECKSHER, J. DYRE, T. WALTHER, und T. BLOCHOWICZ, Identity of the local and macroscopic dynamic elastic responses in supercooled 1-propanol. *Im Begutachtungsprozess bei The Journal of Physical Chemistry B.*
- P. WEIGL, S. WEIßHEIT, H. KOLMAR, C. M. THIELE, T. WALTHER und T. BLOCHOWICZ, New Method for Determining Local Solvation Dynamics in Biochemistry and Biophysics. *Einreichung bei Science wird vorbereitet.*

Beiträge zu internationalen Tagungen

- P. WEIGL, P. RITZERT, T. WALTHER und T. BLOCHOWICZ, Local dynamics in confinement: The use of naphthalene derivatives in triplet state solvation dynamics, 8th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, 2017, Wisla, Polen
- F. PABST, J. GABRIEL, P. WEIGL und T. BLOCHOWICZ, Molecular dynamics of supercooled ionic liquids studied by light scattering and dielectric spectroscopy, 8th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, 2017, Wisla, Polen
- T. BLOCHOWICZ, J. GABRIEL, F. PABST, P. WEIGL, A. HELBLING und T. BÖHMER, Secondary Processes Observed in Dynamic Light Scattering and Dielectric Spectroscopy, 8th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, 2017, Wisla, Polen
- J. GABRIEL, F. PABST, P. WEIGL, A. HELBLING, T. BÖHMER und T. BLOCHOWICZ, Depolarized Dynamic Light Scattering and Dielectric Spectroscopy: Two Perspectives on Molecular Reorientation, 3rd International Symposium on Metastable Materials Science and Technology, 2017, Qinhuangdao, China
- P. WEIGL, D. KOESTEL, J. GABRIEL, F. PABST, T. WALTHER und T. BLOCHOWICZ, Local dynamics in monohydroxy alcohols: New insights with triplet state solvation dynamics, 10th Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and its Applications, 2018, Brüssel, Belgien
- J. GABRIEL, F. PABST, P. WEIGL, A. HELBLING, T. BÖHMER, T. RICHTER, D. KOESTEL, T. WALTHER und T. BLOCHOWICZ, Depolarized Dynamic Light Scattering and Dielectric Spectroscopy: Two Perspectives on the Debye Process in Monohydroxy Alcohols, 10th Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and its Applications, 2018, Brüssel, Belgien
- P. WEIGL, V. TALLUTO, D. KOESTEL, A. MÜLLER, T. WALTHER und T. BLOCHOWICZ, FOR 1583 - TP4 Triplet state solvation dynamics, Symposium of DFG Research Unit FOR1583, 2018 Grasellenbach, Deutschland

-
-
- F. PABST, J. GABRIEL, T. BÖHMER, P. WEIGL, A. HELBLING, T. RICHTER, P. ZOURCHANG, T. WALTHER und T. BLOCHOWICZ, Universal Structural Relaxation in Supercooled Liquids and the Role of Cross-correlations in Dielectric Spectroscopy, Online International Dielectric Society Workshop, 2020
 - P. WEIGL, T. HECKSHER, J. C. DYRE, T. WALTHER und T. BLOCHOWICZ, Identity of the local and macroscopic dynamic elastic responses in supercooled 1-propanol, Online Workshop „Rheology of Viscous Liquids“, 2021

Beiträge zu nationalen Tagungen

- P. WEIGL, V. TALLUTO, T. WALTHER und T. BLOCHOWICZ, Teilprojekt 4 Triplet-state solvation dynamics, Forschergruppentreffen FOR1583, 2016, Rückersbach
- P. WEIGL, T. BLOCHOWICZ und T. WALTHER, Teilprojekt 4 Triplet-state solvation dynamics, Forschergruppentreffen FOR1583, 2017, Rückersbach
- P. WEIGL, D. KOESTEL, T. WALTHER und T. BLOCHOWICZ, Triplett-Solvatationsdynamik an 1-Propanol, AK Treffen, 2018, Schney
- D. KOESTEL, P. WEIGL, J. GABRIEL, T. BLOCHOWICZ und T. WALTHER, Lokaler Debye-Prozess? Einblicke in 1-Propanol mit Hilfe der Triplett-Solvatationsdynamik, DPG Frühjahrstagung, 2018 Berlin

Eingeladene Vorträge

- P. WEIGL, T. WALTHER und T. BLOCHOWICZ, Triplet state solvation dynamics: Investigations of monohydroxyalcohols by means of a local measuring technique, Online Vortrag im Lehrstuhlseminar: Festkörperspektroskopie, Experimentelle Physik III, TU Dortmund, 2021

Betreute studentische Abschlussarbeiten

Masterarbeiten

- TOBIAS EGGERT,
Untersuchung ionischer Flüssigkeiten mithilfe der Triplett-Solvatationsdynamik, Masterthesis, Dezember 2016, TU Darmstadt
- DANIEL KOESTEL,
Relaxationsmessungen an Monohydroxyalkoholen mittels der Triplett-Solvatations-Dynamik, Masterthesis, Mai 2018, TU Darmstadt

Bachelorarbeiten

- PHILIPP RITZERT,
Überprüfung verschiedener Naphthalin-Derivate bezüglich ihrer Eignung als Farbstoff für die Triplett-Solvatationsdynamik, Bachelorthesis, Mai 2017, TU Darmstadt
- ROBERT BERGHAUS,
Dynamik-Untersuchungen von Flüssigkeiten unter räumlicher Einschränkung mit Hilfe der Triplett-Solvatationsdynamik, Bachelorthesis, Dezember 2017, TU Darmstadt
- SEBASTIAN MEISEL,
Untersuchen räumlich eingeschränkter Flüssigkeiten mit dem Verfahren der Triplett-Solvatationsdynamik, Bachelorthesis, März 2018, TU Darmstadt
- DANIEL SCHADT,
Untersuchung neuer Farbstoffe hinsichtlich ihrer Eignung zur Verwendung in Triplett-Solvatationsdynamik-Experimenten, Bachelorthesis, Februar 2019, TU Darmstadt
- AROOJ SAJJAD,
Investigations of Water-Alcohol Mixtures by Means of Diverse Experimental Methods, Bachelorthesis, September 2019, TU Darmstadt

Danksagung

Zum Schluss dieser Arbeit kommt das wohl wichtigste Kapitel, die DANKSAGUNG! Nichts von alledem was hier steht, wäre möglich gewesen ohne die Unterstützung, die ich von so vielen Seiten über die Jahre hinweg erhalten habe. Dafür möchte ich mich an dieser Stelle herzlich bedanken.

Ein besonderer Dank gilt dabei meinem Doktorvater **Apl. Prof. Dr. Thomas Blochowicz**, der mir diese spannende Reise in die Glasphysik ermöglicht hat und immer mit einem offenen Ohr zur Seite stand. Es war herrlich auf diesem Gebiet zu experimentieren, wohl wissend dass man mit jedem Schritt wissenschaftliches Neuland betritt. Danke für das Privileg an dem aktuell weltweit einzigen TSD-Aufbau forschen zu dürfen. Dieser Dank geht selbstredend auch an **Prof. Dr. Thomas Walther**! Vielen Dank für die unkomplizierte Unterstützung über die Institute hinweg, es hätte nicht besser laufen können. Sie waren sozusagen wie ein zweiter Doktorvater für mich.

Ein weiteres großes Dankeschön geht an meine Kollegen aus meinen beiden Arbeitsgruppen! Es war eine schöne Zeit, die nicht missen möchte. Besonderes erwähnen möchte ich dabei **Florian, Jan, Till** und **Daniel**. Danke für die gute Zeit und die unkomplizierte Hilfe bei so Vielem!

Liebe **Barbara**, liebe **Karen**, vielen Dank für die Unterstützung in allen organisatorischen Dingen, eure freundliche Art und für das eine oder andere nette Gespräch!

Liebe **Susann**, Dank dir für die hervorragende Zusammenarbeit, ohne die es Kapitel 5 so nicht gäbe! Wir waren ein echt gutes Team! Der Dank für die Zusammenarbeit gebührt dabei ebenso **Prof. Dr. Christina M. Thiele**, die zusammen mit **Apl. Prof. Dr. Thomas Blochowicz** und **Prof. Dr. Thomas Walther** für die perfekten Rahmenbedingungen dieser gelungenen Kooperation gesorgt hat.

Thanks also to **Associate Prof. PhD Tina Hecksher** for the beautiful shear modulus data and good cooperation across the countries! I hope our paper will be successful. I would also like to include **Prof. PhD Jeppe C. Dyre** in my thanks for the fruitful work on our joint paper.

Ein weiterer Dank geht an **Martin** und **Till** für die Bereitschaft unsere TSD-Sonden an Oberflächen zu synthetisieren. Ich bin schon sehr gespannt, wo unsere wissenschaftliche Reise noch hingeht.

Für eure Arbeit am TSD-Projekt möchte ich **Tobias, Daniel, Philipp, Robert, Sebastian, Daniel** und **Arooj** danken!

Zu guter Letzt bleibt noch der Dank an meine **Lieben**, ohne die ich nicht da stünde, wo ich jetzt grade stehe und ohne die ich nicht der wäre, der ich bin! Danke für alles! Für die großartige Unterstützung und SO VIELES mehr!